

ROGÉRIO VALASKI

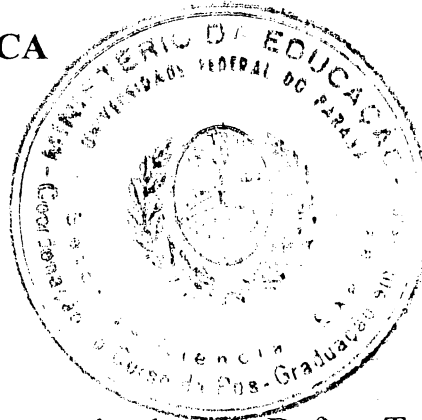
**Investigação do potencial fotovoltaico de dispositivos tendo como camada
ativa filmes poliméricos eletroquimicamente sintetizados**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física do Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial para obtenção do grau de Doutor em
Ciências, sob a orientação do Prof. Dr. Ivo
Alexandre Hümmelgen.

CURITIBA
2004

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PARECER



Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa Tese de Doutorado do estudante **Rogério Valaski**, são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Tese cujo título é **Investigação do potencial fotovoltaico de dispositivos tendo como camada ativa filmes poliméricos eletroquimicamente sintetizados**.

Curitiba, 11 de março de 2004.

Prof. IVO ALEXANDRE HUMMELGEM
(Orientador/Presidente) (UFPR)

Prof. ERONIDES F. DA SILVA JUNIOR
(UFPE)

Prof. PAULO BARBEIRAS MIRANDA
(USP)

Profa. REGINA MARIA QUEIROZ DE MELO
(UFPR)

Prof. MARLUS KOEHLER
(UFPR)

ABSTRACT

In this work the potential of electrochemically deposited polymer bylayer onto TO (Tin Oxide) substrates for use in photovoltaic devices were investigated. The devices were made in the sandwich structure: TO/polymer1/polymer2/Al. The polymers used were polypyrrole (PPy), sulfonated polyaniline (SPAN) and poly(3-methylthiophene) (PMT). Monolayer devices, ITO/PMT/Al, were also investigated. The bilayer devices presented better efficiency than the monolayer ones. The best performance was reached with TO/SPAN/PMT/Al devices, with SPAN thickness of 122 nm and PMT thickness of 189 nm. These devices presented a power conversion efficiency of 0.8 %, under monochromatic irradiation (wavelength of 580 nm and irradiance of 0.8 W.m^{-2}), with illumination through TO electrode. Under white light irradiation (tungsten lamp, 150 W) these devices presented a saturation open circuit voltage value of 900 mV with $J_{sc} \propto I^{0.5}$, (J_{sc} : short-circuit current density; I : irradiance) and a power conversion efficiency of 0.07 % at 75 W.m^{-2} .

RESUMO

Nesta tese é investigado o potencial de bicamadas poliméricas eletroquimicamente depositadas sobre substratos de TO (óxido de estanho), para utilização em dispositivos fotovoltaicos. Os dispositivos foram feitos na estrutura sanduíche: TO/polímero1/polímero2/Al. Os polímeros usados foram o polipirrol (PPy), polianilina sulfonada (SPAN) e o poli(3-metiltiofeno) (PMT). Foram também investigados dispositivos feitos com uma única camada polimérica: ITO/PMT/Al. Os dispositivos feitos com bicamadas apresentaram melhor eficiência do que aqueles feitos com uma única camada. O melhor desempenho foi obtido com dispositivos TO/SPAN/PMT/Al com 122 nm de SPAN e 189 nm de PMT. Estes dispositivos apresentaram uma eficiência de conversão de potência de 0,8 %, sob radiação monocromática (comprimento de onda de 580 nm e irradiância espectral de $0,8 \text{ W.m}^{-2}$), com iluminação através do eletrodo de TO. Sob radiação branca (lâmpada de tungstênio 150 W) estes dispositivos apresentaram um valor de saturação para a tensão de circuito aberto de 900 mV com $J_{sc} \propto I^{0.5}$ (J_{sc} : densidade de corrente de curto-circuito; I : irradiância) e uma eficiência de conversão de potência de 0,07% at 75 W.m^{-2} .

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas aquelas pessoas que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho de doutoramento tivesse êxito. Dentre estes gostaria de citar:

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen, orientador e Prof. Dr. Edílson da Silveira, co-orientador deste trabalho;

Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman, pela ajuda na discussão dos resultados obtidos;

Profa. Dra. Regina Maria Queiroz Mello pelo auxílio na produção de filmes de polianilina sulfonada;

Profa. Dra. Liliana Micaroni e seus alunos de iniciação científica: Samira Ayoub, Liadáurea Moreira e Emerson da Costa Rios, pela produção dos filmes poliméricos usados neste trabalho;

Aos alunos: Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho, Rudolf Lessmann, Rogério Toniolo e Fábio Muchenski.

Gostaria também de agradecer a CAPES, pela bolsa de estudos, e ao CNPq, CNPq/PROFIX, PADCT/CNPq e ao CT – ENERG/FINEP.

APRESENTAÇÃO

A necessidade de serem desenvolvidas fontes renováveis e não poluentes de energia, faz da pesquisa em dispositivos fotovoltaicos e fotodetectores uma prioridade estratégica. A utilização de combustíveis fósseis, como o petróleo, esbarra em problemas como a não renovabilidade e agressão ao meio ambiente. A produção de energia elétrica através de usinas hidroelétricas, que no caso específico do Brasil é a mais importante fonte de geração energia, também apresenta desvantagens do ponto de vista ambiental. A utilização de usinas nucleares, além de ser bastante onerosa, carrega consigo o perigo de acidentes, cujas conseqüências geralmente são bastante graves.

Entretanto, a produção de dispositivos fotovoltaicos usando semicondutores inorgânicos, como o silício, enfrenta dificuldades como por exemplo, a necessidade de técnicas mais refinadas e a instrumentação mais complexa para se produzir dispositivos com áreas ativas maiores. Estas dificuldades e necessidades acarretam um maior custo de produção. Os polímeros apresentam, entre outras vantagens, a facilidade de se produzir filmes com áreas ativas maiores, sem alterações significativas no processo de produção e com um custo bem menor do que os similares inorgânicos.

Muito embora existam polímeros com um grande coeficiente de absorção na região visível do espectro solar, a eficiência dos dispositivos tendo polímeros como camada ativa ainda é bem menor do que daqueles utilizando semicondutores inorgânicos. Os filmes poliméricos geralmente são amorfos, isto é, apresentam grande desordem estrutural, com as cadeias poliméricas se entrelaçando e causando rupturas na seqüência de moléculas. Esta desordem estrutural faz com que portadores de carga elétrica tenham uma mobilidade muito menor em filmes poliméricos do que em semicondutores inorgânicos, onde os átomos estão organizados em uma rede cristalina. A baixa mobilidade para portadores de carga em polímero é um dos fatores responsáveis pelos baixos valores de eficiência apresentados por dispositivos tendo polímeros como camada ativa.

Em filmes poliméricos, devido à morfologia, quando um elétron for promovido para a banda de condução ele não terá tanta facilidade para se mover, quanto teria em um semicondutor inorgânico cristalino. Além disso, estes materiais apresentam um valor menor de permissividade elétrica, o que faz com que um elétron não se livre tão facilmente da atração eletrostática exercida pelo sítio de onde saiu. Diz-se então, que se tem um par

elétron buraco acoplado. Portanto, para se ter cargas livres é necessário dissociar este par elétron-buraco. A fim de se aumentar a taxa de dissociação de pares elétron-buraco acoplados, aumentando assim a eficiência, são usadas multicamadas poliméricas como camada ativa, em dispositivos fotovoltaicos e fotodetectores orgânicos. Estas multicamadas são preparadas com polímeros com diferentes valores de potencial de ionização, criando assim uma descontinuidade energética na interface entre polímeros. Esta descontinuidade energética produzirá diferentes alturas de barreira para elétrons e para buracos, facilitando a passagem de um tipo de portador e retraindo outro. Em outras palavras, têm-se um aumento na taxa de dissociação de éxcitons.

Os polímeros usados neste trabalho foram polipirrol (PPy), poli(3-metil-tiofeno) (PMT) e polianilina sulfonada (SPAN), todos obtidos por métodos eletroquímicos. O contato transparente, sobre o qual foram depositados os filmes, é um filme de óxido de estanho (TO). O segundo contato foi o alumínio, sendo a estrutura dos dispositivos: TO/camada ativa/Al. Foram feitos também dispositivos ITO/PMT/Al, onde ITO é um filme transparente de óxido de estanho dopado com índio.

O PMT apresenta grande potencial para uso em dispositivos fotovoltaicos, como células solares, por apresentar um elevado coeficiente de absorção na faixa visível do espectro solar, e por ser um material que apresenta boa estabilidade diante de condições ambientes. A SPAN é interessante por ser transparente, na faixa visível do espectro de radiação solar, e por reduzir a altura de barreira de potencial para injeção e extração de portadores positivos em interfaces com metais e com filmes de TO. A superfície dos filmes de PPy e de PMT depositados sobre TO apresentam-se bastante rugosas, de tal modo que quando se deposita o PMT sobre a estrutura TO/PPy ou quando se deposita o PPy sobre a estrutura TO/PMT, as interfaces PMT/PPy ou PPy/PMT serão bastante irregulares. Essa irregularidade da interface permite ao portador de carga encontrar caminhos mais curtos para se atingir os eletrodos, fazendo com que a eficiência do dispositivo aumente.

Os melhores resultados foram obtidos com dispositivos tendo a bicamada SPAN/PMT como camada ativa, onde a eficiência de geração de portadores livres de carga foi cerca de três vezes maior do que em dispositivos feitos com uma única camada de PMT. As bicamadas PPy/PMT e PMT/PPy apresentaram eficiência maior do que monocamadas de PMT porém, ficando em valores menores do que as bicamadas SPAN/PMT.

Durante a elaboração do presente trabalho de doutorado, foram escritos os seguintes artigos:

- 1) *The influence of electrode material on charge transport properties of polypyrrole thin films*; R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, Thin Solid Films **338**, 171 (2001);
- 2) *Influence of film thickness on charge transport of electrodeposited polypyrrole thin films*; R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, Thin Solid Films **415**, 206 (2002);
- 3) *Polypyrrole-poly(3-methylthiophene) bilayer films electrochemically deposited onto tin oxide*; R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, J. Solid State Electrochem. **6**, 231 (2002);
- 4) *Charge injection and transport in electrochemical films of poly(3-hexylthiophene)*; R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, J. Appl. Phys. **92**, 2035 (2002);
- 5) *The electronic behavior of Poly(3-octylthiophene) electrochemically synthesized onto Au substrate*; R. Valaski, L. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, Braz. J. Phys., **33**, 399 (2003);
- 6) *Electrochemically deposited poly(3-methylthiophene) performance in single layer photovoltaic devices*; R. Valaski, L. S. Roman, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, Eur. Phys. J. E **12**, 507 (2003).
- 7) *Photovoltaics based on thin electrodeposited bilayers of poly(3-methylthiophene) and polypyrrole*; I. A. Hümmelgen, R. Valaski, L. S. Roman, L. Micaroni, E. C. Rios, R. M. Q. Mello, Phys. Stat. Solid (a), **201**, DOI 10.1002/pssa 200304364 (2004).
- 8) *Poly(3-methylthiophene)-based photovoltaic devices prepared onto tin-oxide/sulfonated-polyaniline electrodes*; R. Valaski, R. Lessmann, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, Electrochemistry Communications, **6**, 357 (2004).

Durante a elaboração da presente tese, foi depositada, junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial, sob número PI 0302398 – 2, a seguinte patente: *Dispositivos*

Fotovoltaicos e Fotodetetores Orgânicos dotados de Camada Intermediária, sendo inventores: Rogério Valaski, Regina Maria Queiroz de Mello, Lucimara Stolz Roman e Liliana Micaroni.

1 INTRODUÇÃO	1
1 POLÍMEROS CONJUGADOS	1
1.1 DEFINIÇÃO E ORIGEM DAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS	2
1.2 TRANSPORTE DE PORTADORES DE CARGA EM POLÍMEROS CONJUGADOS	8
1.3 MODELOS TEÓRICOS USADOS NA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE DISPOSITIVOS	8
1.3.1 Tunelamento e Injeção Termiônica	9
1.3.2 Corrente Limitada por Carga Espacial	11
1.4 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS	13
1.4.1 Circuito Equivalente para um Dispositivo Fotovoltaico	15
1.4.2 Tensão de Circuito Aberto e Corrente de Curto-Circuito	16
1.4.3 Eficiência de Dispositivos Fotovoltaicos	20
1.4.4 O Modelo de Ghosh e Feng para Fotocorrente de Curto Circuito	24
1.5 REFERÊNCIAS	25
2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	28
2.1 PREPARAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO DE ESTANHO (TO)	28
2.2 POLIMERIZAÇÃO DAS CAMADAS ATIVAS	29
2.3 PREPARAÇÃO DOS CONTATOS METÁLICOS	30
2.4 MEDIDAS ELÉTRICAS	31
2.5 MEDIDAS DE ESPESSURA E RUGOSIDADE	32
2.6 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA DOS FILMES DE ÓXIDO DE ESTANHO	33
2.7 MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA	35
2.8 MEDIDAS DE FOTOCORRENTE	35
2.9 MÉTODO ELETROQUÍMICO DE PRODUÇÃO DE FILMES	37
2.10 MATERIAIS USADOS	39
2.10.1 Óxido de Estanho	39
2.10.2 Polipirrol	40
2.10.3 Polianilina Sulfonada	41
2.10.4 Poli(3-metiltiofeno)	42
2.11 DETALHES EXPERIMENTAIS DA PRODUÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	43
2.11.1 Filmes de Poli(3-metiltiofeno)	43

2.11.2 Filmes de Polipirrol	43
2.11.3 Produção de Bicamadas PMT/PPy e PPy/PMT	44
2.11.4 Produção de Bicamadas SPAN/PMT	44
2.12 UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA A DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE IONIZAÇÃO DE POLÍMEROS	45
2.12.1 Voltamogramas e Potencial de Ionização	45
2.12.2 Relação entre o Potencial Padrão de Hidrogênio e o Nível de Vácuo	47
2.13 REFERÊNCIAS	47
3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POLIPIRROL	50
3.1 INTRODUÇÃO	50
3.2 MORFOLOGIA DOS FILMES DE PPy	50
3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES DE PPy	51
3.3.1 Caracterização Elétrica de Filmes Espessos de PPy	52
3.3.1.1 Estimativa de Valores de Mobilidade e Condutividade	54
3.3.1.2 Caracterização Ótica e Eletroquímica de Filmes Espessos de PPy	57
3.3.2 Caracterização dos Filmes mais Finos de PPy	58
3.4 DISCUSSÃO	65
3.5 CONCLUSÃO	71
3.6 REFERÊNCIAS	72
4 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS TENDO FILMES DE POLI(3-METILTIOFENO) COMO CAMADA ATIVA	74
4.1 INTRODUÇÃO	74
4.2 MORFOLOGIA DOS FILMES DE PMT SOBRE ITO	74
4.3 EFICIÊNCIA DOS DISPOSITIVOS ITO/PMT/Al	77
4.4 DISCUSSÃO	84
4.4.1 V_{oc} e J_{sc}	88
4.5 CONCLUSÃO	89
4.6 REFERÊNCIAS	90
5 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS TENDO BICAMADAS POLI(3-METILTIOFENO) / POLIPIRROL ELETROQUIMICAMENTE DEPOSITADAS SOBRE ÓXIDO DE ESTANHO COMO CAMADA ATIVA	92
5.1 INTRODUÇÃO	92
5.2 MORFOLOGIA DAS BICAMADAS	93
5.3 EFICIÊNCIA DOS DISPOSITIVOS	94

5.4 DISCUSSÃO	106
5.5 CONCLUSÃO	111
5.6 REFERÊNCIAS	111
6 UTILIZAÇÃO DA POLIANILINA SULFONADA EM DISPOSITIVOS FOTVOLTAICOS ORGÂNICOS	113
6.1 INTRODUÇÃO	113
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE SPAN	115
6.3 DISPOSITIVOS FOTVOLTAICOS TO/SPAN/PMT/Al	119
6.4 DISCUSSÃO	128
6.5 CONCLUSÃO	132
6.6 REFERÊNCIAS	133
7 CONCLUSÃO	136
7.1 REFERÊNCIAS	137
APÊNDICE A	138
REFERÊNCIAS	139

ESTRUTURA DO TRABALHO

A presente tese refere-se à investigação do potencial fotovoltaico de dispositivos tendo como camada ativa polímeros eletroquimicamente sintetizados. O trabalho segue a seguinte sequência:

No capítulo 1, é feita uma introdução a respeito de conceitos básicos em polímeros, como definição e origem das características elétricas. São apresentadas também as fórmulas usadas na caracterização de dispositivos fotovoltaicos.

No capítulo 2, é descrita a parte experimental usada no trabalho.

No capítulo 3, é mostrada a caracterização elétrica dos filmes de polipirrol (PPy). Neste capítulo é mostrada a influência tanto da escolha dos eletrodos como da espessura dos filmes nas características elétricas dos filmes.

No capítulo 4, são mostrados os resultados obtidos com dispositivos fotovoltaicos, tendo como camada ativa monocamadas de PMT eletroquimicamente sintetizadas sobre ITO. No capítulo 5, são apresentados os resultados para dispositivos fotovoltaicos TO/PPy/PMT/Al e TO/PMT/PPy/Al e no capítulo 6, os resultados obtidos com os dispositivos fotovoltaicos TO/SPAN/PMT/Al.

No apêndice A, é explicado o funcionamento do sistema de deposição dos filmes de TO.

CAPÍTULO 1

Introdução

1 - Polímeros Conjugados

O interesse pela investigação das propriedades (elétricas , morfológicas) de compostos orgânicos não é recente. Nos anos 1960s, por exemplo, M. Pope *et al*¹ descobrem o fenômeno de eletroluminescência em cristais orgânicos. Em 1977, H. Shirakawa e colaboradores², através de dopagem em poliacetileno, produziram o primeiro polímero conjugado condutor.

Em 1987, C. W. Tang *et al*³, desenvolveram o primeiro diodo emissor de luz orgânico. Este diodo era constituído de duas camadas: uma camada de tri-8-hidroquinolina de alumínio (Alq₃) e uma camada de diamina.

A partir de 1990, os compostos orgânicos, mais especificamente os polímeros conjugados, passaram a ter interesse tecnológico. R. H. Friend e seus colaboradores descobriram o fenômeno de eletroluminescência em filmes finos de poliparafenilvenileno (PPV), com baixos valores de voltagem aplicados⁴. Iniciou-se a fase da pesquisa em compostos orgânicos visando sua utilização em dispositivos optoeletrônicos e desde então, resultados promissores têm sido obtidos principalmente em diodos emissores de luz^{5, 6} e dispositivos fotovoltaicos^{7, 8}.

A flexibilidade e a facilidade em se produzir filmes com grandes áreas, além do menor custo de produção em relação a produção de dispositivos inorgânicos, são as principais vantagens oferecidas pelos compostos orgânicos. Além disso, muitas características importantes, como por exemplo, o espectro de absorção, pode ser alterado com mudanças na estrutura do composto orgânico. Entre estas mudanças estruturais, podem ser citadas alterações no número de unidades monoméricas repetidas⁹ ou alterações nas cadeias laterais ligadas a cadeia principal de um polímero¹⁰.

1.1 – Definição e Origem das Propriedades Semicondutoras

A característica fundamental dos polímeros conjugados é a alternância entre ligações simples e duplas, como é mostrada na figura 1.1. Polímeros que além de apresentarem uma alternância entre ligações simples e duplas, apresentam anéis aromáticos em sua constituição, são chamados de polímeros conjugados aromáticos, como é o caso do PPV, mostrado na figura 1.1.

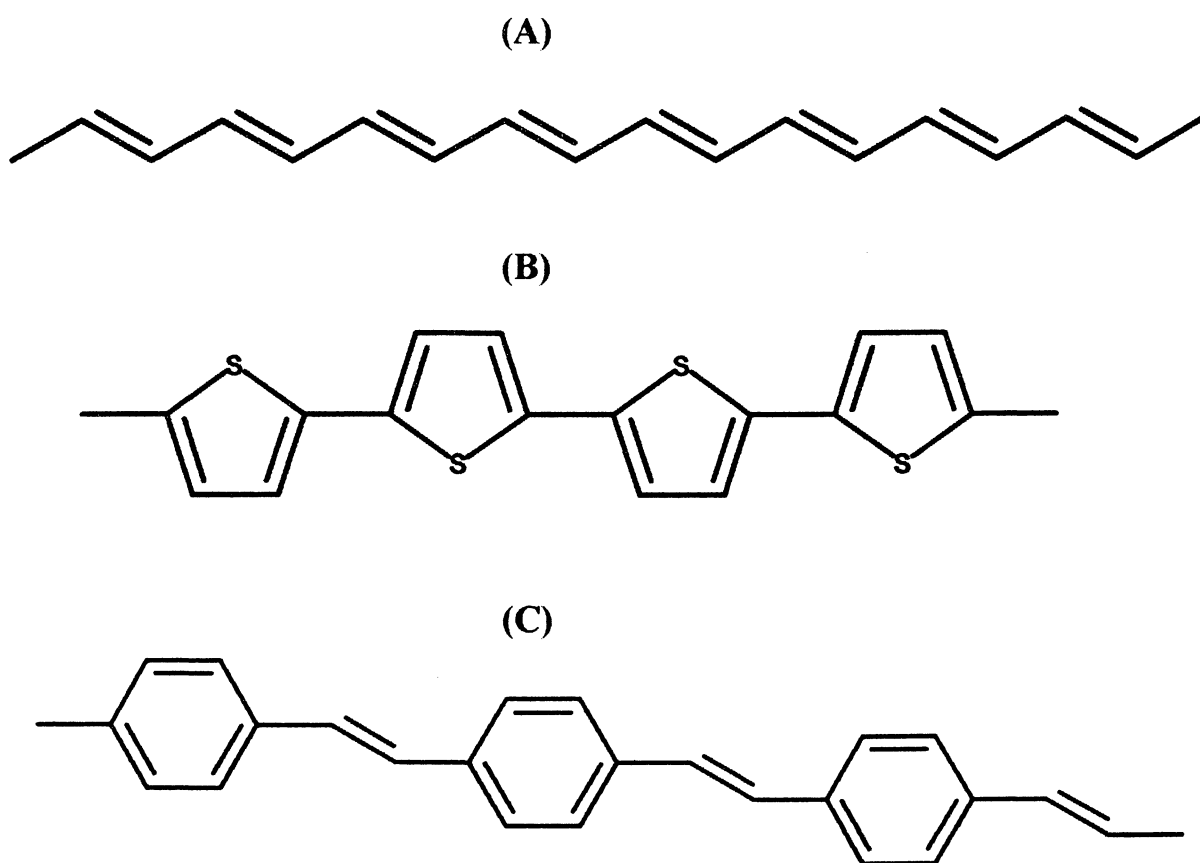


Figura 1.1: Exemplos de polímeros conjugados: (A) poliacetileno, (B) politiofeno e (C) poliparafenilvinileno, respectivamente.

A configuração atômica do carbono, em seu estado fundamental, é $1s^2 2s^2 2p^2$. Em seu estado excitado os orbitais moleculares do carbono são descritos por orbitais híbridos, formados através dos orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

Em polímeros conjugados o carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 e um orbital p_z , perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 . Na figura 1.2, é mostrado o esquema de uma ligação dupla entre dois carbonos, bem como o diagrama de energia dos orbitais moleculares. Uma das ligações é feita através de orbitais sp^2 , ligação esta chamada de ligação σ . A outra ligação é feita através de orbitais p_z , sendo denominada ligação π . A superposição construtiva dos orbitais que participam de uma ligação produz um orbital molecular ligante, enquanto que a superposição destrutiva produz um orbital antiligante. O orbital ligante, no estado fundamental, é ocupado pelos dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio¹¹. Pode ser observado na figura 1.2, que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e antiligante é maior do que a diferença entre os orbitais π ligante e antiligante, indicando que as ligações π são mais fracas do que as ligações σ .

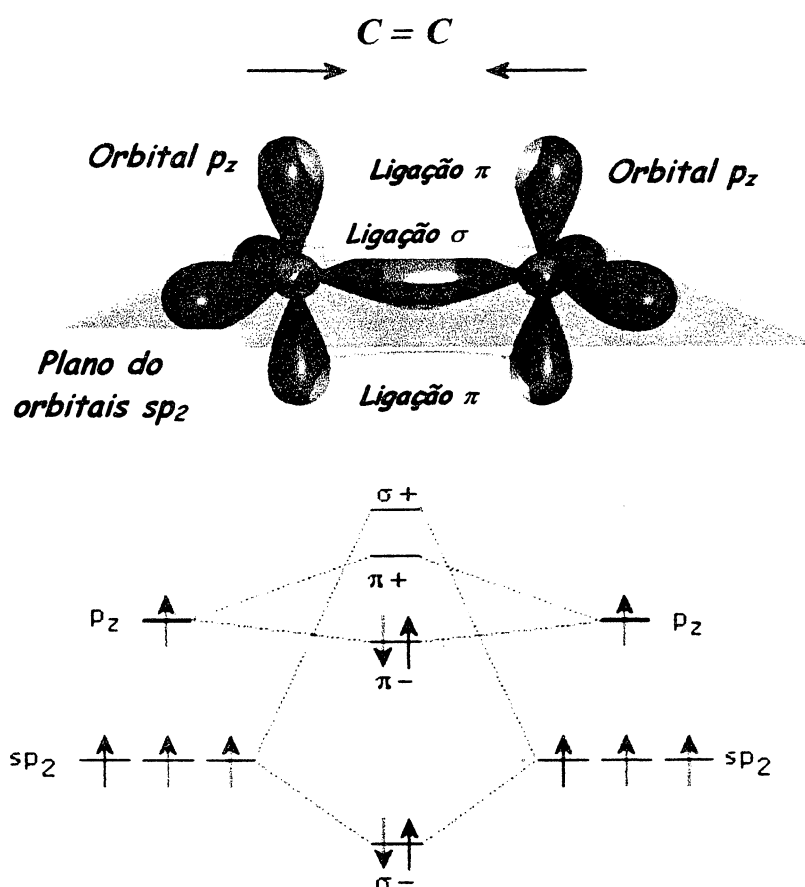


Figura 1.2: Esquema de uma ligação dupla entre dois carbonos e o diagrama energético dos orbitais moleculares (-: orbital ligante, +: orbital antiligante).

Na figura 1.3, é mostrado o esquema de uma molécula de benzeno, bem como o diagrama de energia dos orbitais moleculares. Como as ligações π são mais fracas do que as ligações σ , os elétrons das ligações π ficarão delocalizados no anel aromático, ao contrário do par eletrônico das ligações σ , que ficam localizados entre dois átomos de carbono (no estado fundamental). A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados que se assemelha a uma estrutura de bandas, como pode ser visto no diagrama de energia.

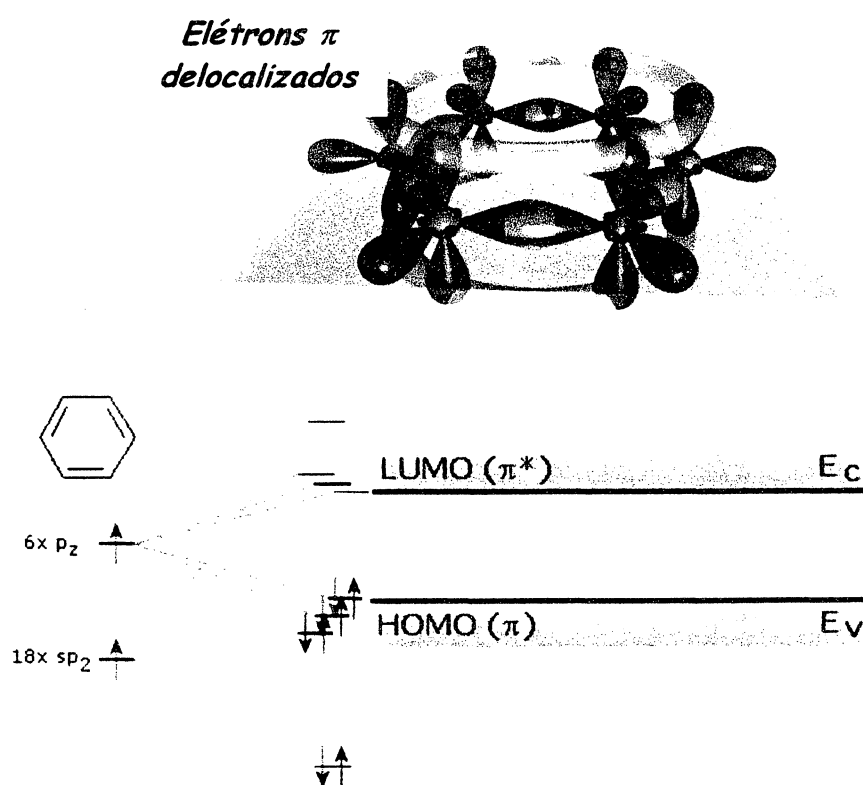


Figura 1.3: Esquema de uma molécula de benzeno e o diagrama de energia dos orbitais moleculares. A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados semelhante a uma estrutura de bandas. (LUMO: orbital molecular vazio, com menor energia; HOMO: orbital molecular cheio, com maior energia).

Em uma cadeia polimérica infinita, a interação entre os orbitais π faz com que o elétron fique totalmente delocalizado na cadeia, isto é, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Desta forma, não existe mais estados localizados mas, ao contrário, existe

uma distribuição contínua de estados. Neste caso, o diagrama de energia dos orbitais π será um diagrama de bandas contínuas. A interação dos orbitais π ligantes (cheios) produzirá uma banda de valência e a interação dos orbitais π antiligantes (vazios) uma banda de condução. Esta situação pode ser vista na figura 1.4, onde se tem representada parte de uma cadeia infinita de PPV.

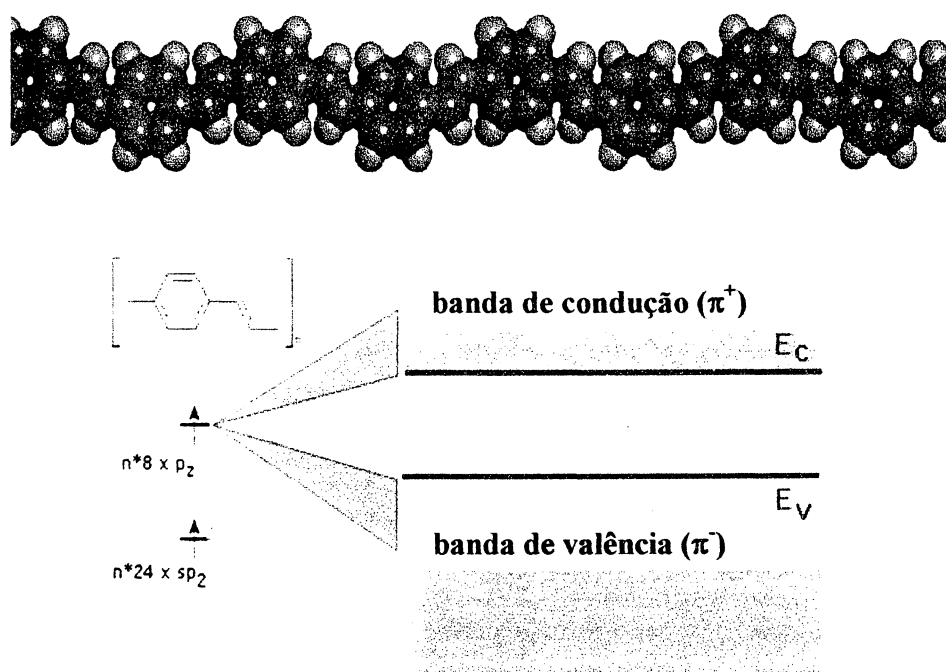


Figura 1.4: Representação de parte de uma cadeia infinita de PPV, e o diagrama de energia dos orbitais. Os orbitais p_z estão perpendiculares ao plano da página. A interação entre os orbitais π produz um diagrama de energia de bandas contínuas. A banda de valência é produzida pela interação entre os orbitais π ligantes e a banda de condução pela interação entre os orbitais π antiligantes.

A diferença entre os valores do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução é o valor da banda proibida do material. Para a maioria dos polímeros conjugados esta diferença fica entre 1,5 eV e 3,5 eV, sendo por isto chamados de semicondutores orgânicos¹².

O diagrama de bandas contínuas para polímeros conjugados somente ocorre no caso de uma cadeia unidimensional, infinita e isolada. Na prática, não se têm tais cadeias infinitas. Filmes poliméricos apresentam uma distribuição de cadeias com tamanhos diferentes, além de uma morfologia bastante desorganizada. Deste modo, a maneira mais conveniente de se representar as bandas destes materiais é através de uma distribuição gaussiana de estados¹³, como representado na figura 1.5.

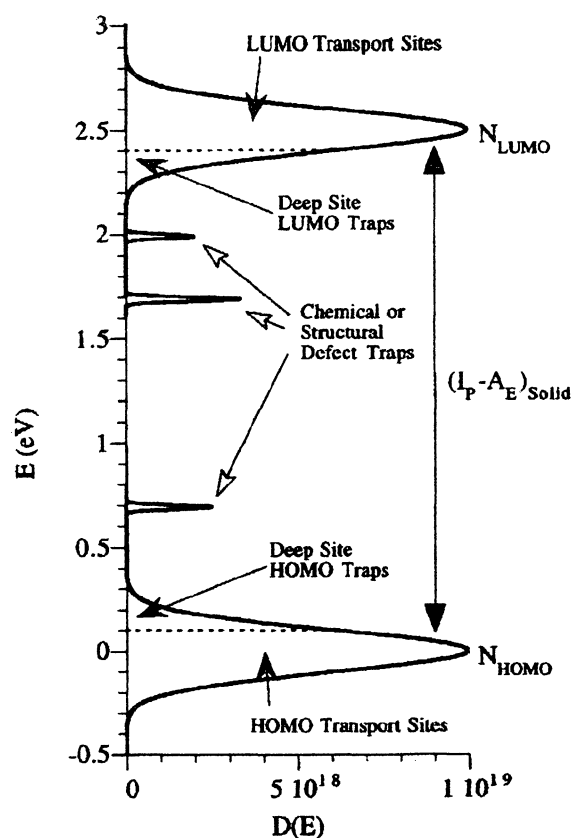


Figura 1.5: Estrutura de bandas de um semicondutor orgânico. Devido à morfologia desordenada, é mais conveniente representar as bandas através de distribuições gaussianas de estados (A. J. Campbell et al J. Appl. Phys. **82**, 6326 (1997)).

Uma das maneiras de se representar uma banda de um semicondutor orgânico é representada na figura 1.6. Na interface eletrodo/polímero, a gaussiana é mais larga, visto que nesta região a presença de estados intermediários, oriundos da presença de impurezas e

camadas de óxidos e que funcionam como armadilhas de carga, é maior do que no interior do filme¹⁴. Os sítios onde preferencialmente ocorre o transporte de portadores ficam no centro da gaussiana, onde a densidade de estados é maior do que nos extremos. Além disso, a diferença de energia entre os estados é menor, facilitando o tunelamento entre sítios (detalhes sobre o transporte de portadores serão dados posteriormente). Na figura 1.6, nota-se também que o nível de vácuo não é o mesmo em toda a interface. A variação do nível de vácuo, representado por Δ , é ocasionada pela presença de dipolos entre o eletrodo e o material orgânico, oriundos, por exemplo, da presença de camadas de óxidos.

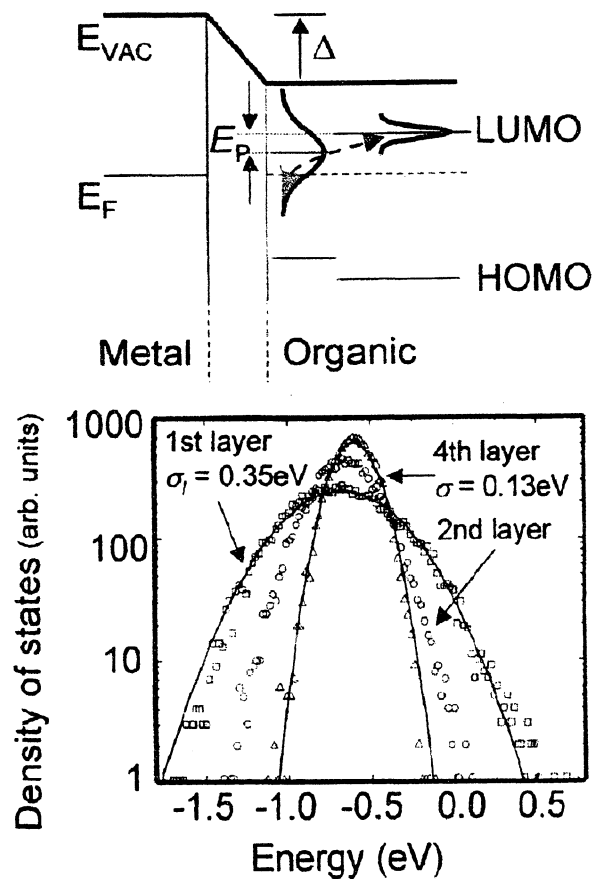


Figura 1.6: Influência da interface eletrodo/material orgânico na distribuição gaussiana de estados de um material orgânico. Impurezas e camadas de óxidos produzem estados intermediários na banda proibida, fazendo com que a largura da gaussiana seja maior na interface do que no interior do material. (M. A. Baldo, S. R. Forrest *Phys. Rev. B* **64**, 085201 (2001)).

A utilização de diagramas de bandas contínuas para polímeros conjugados, portanto, deve ser aceita como uma aproximação, que pode ser utilizada para se prever o comportamento eletrônico de dispositivos. Por este motivo, por se tratar de uma aproximação, nem sempre os valores estimados através de um diagrama de bandas contínuas, ou o comportamento eletrônico esperado para um dispositivo, estarão coerentes com os valores observados experimentalmente, como pode ser observado no capítulo 3.

1.2 – Transporte de Portadores de Carga em Polímeros Conjugados

Em cristais de semicondutores inorgânicos, como silício e germânio, existe um forte acoplamento entre os átomos da rede cristalina, sendo que o transporte de portadores de carga é descrito em termos de Funções de Bloch ¹⁵, que representam um elétron delocalizado em uma rede cristalina.

Uma vez que um portador é inserido ou gerado em uma cadeia polimérica, existe uma deformação mecânica desta cadeia e uma alteração local nos níveis de energia deste material. À medida que o portador de carga se move através do polímero, esta deformação espacial acompanha seu movimento. Esta deformação da cadeia mais o portador de carga, recebe o nome de pólaron ¹⁶.

Em semicondutores orgânicos, a cristalinidade pode ser bastante baixa e as forças entre cadeias são predominantemente forças de van der Waals. Deste modo, é mais conveniente se tratar de semicondutores orgânicos como um sistema com estados energéticos localizados, em que o transporte de portadores de carga entre sítios é feito através de tunelamento quântico assistido por fônons (“hopping”), sendo o modelo de Miller e Abrahams¹⁷, o modelo mais simples para a taxa de transição entre sítios.

1.3 – Modelos Teóricos Usados na Caracterização Elétrica de Dispositivos

Neste item serão analisados os modelos teóricos usados na caracterização elétrica de dispositivos, através dos quais são estimados valores de grandezas como mobilidade de portadores de carga e altura de barreira de potencial em interfaces eletrodo/polímero. Os

modelos a serem analisados serão o modelo de injeção termiônica e o processo de corrente limitada por carga espacial, visto que os dispositivos investigados neste trabalho tiveram seu comportamento eletrônico coerente ou com o modelo de injeção termiônica ou com o modelo de corrente limitada por carga espacial.

1.3.1 – Tunelamento e Injeção Termiônica

A injeção de portadores positivos de carga numa interface metal/semicondutor, em que a função trabalho do metal está acima do topo da banda de valência do semicondutor, é controlada pela altura de barreira na interface. Considerando-se uma representação de bandas planas para o semicondutor, considerando-se a inexistência de impurezas ou camadas de óxido, entre o eletrodo e o semicondutor e considerando-se φ constante com a temperatura, altura de barreira para injeção de portadores positivos é definida pela expressão:

$$\varphi = W - \chi \quad 1.1$$

onde φ é a altura de barreira, w é a função trabalho do metal e χ o potencial de ionização do semicondutor.

Neste caso, dois modelos são usados para explicar a injeção de portadores positivos, dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado. Quando a altura de barreira de potencial é muito maior do que a energia térmica do portador, o portador de carga pode tunelar através da barreira de potencial, num regime de altos campos aplicados. Neste caso, o processo é descrito pela teoria de tunelamento de Fowler-Nordheim:

$$I \propto F^2 \exp\left(-\frac{K}{F}\right) \quad 1.2$$

onde I é a corrente elétrica, F o campo elétrico e K é um parâmetro relacionado com altura de barreira através da expressão ¹⁸:

$$K = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3qh} \varphi^{\frac{3}{2}} \quad 1.3$$

onde ϕ é a altura de barreira, m^* é a massa efetiva do portador, q o módulo da carga elétrica elementar e h a constante de Planck.

Quando a altura da barreira de potencial é muito maior do que a energia térmica do portador de carga, o tunelamento do portador de carga do eletrodo para o semiconductor ocorrerá somente num regime de altos campos aplicados. Quando a energia térmica dos portadores é da ordem da altura de barreira, têm-se o fenômeno de injeção termiônica. Na figura 1.7, são esquematizados estes regimes (considerando-se a injeção de portadores negativos de carga), assumindo-se $F \propto V/d$, sendo V a tensão aplicada e d a espessura do semiconductor.

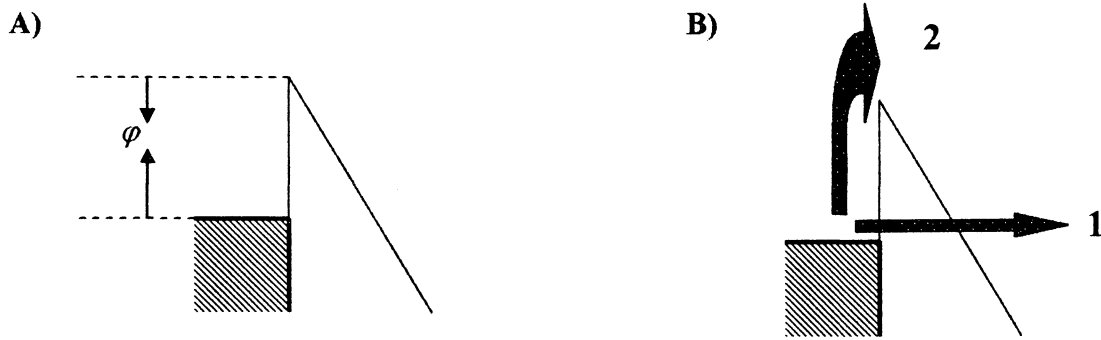


Figura 1.7: Esquema simplificado de uma interface eletrodo/semicondutor, após o contato entre os materiais, considerando-se a injeção de portadores negativos de carga. A) altura de barreira de potencial, ϕ , assumindo-se $F \propto V/d$; V a tensão aplicada e d a espessura do semiconductor; B) 1: tunelamento a altos campos aplicados; 2: injeção termiônica: como a energia térmica do portador é da ordem da altura de barreira de potencial, o portador pode suplantá-la, mesmo num regime de baixos campos aplicados.

A equação fundamental do processo de injeção termiônica é a equação de Richardson-Schottky¹⁹ para uma interface metal-vácuo:

$$J = \frac{4\pi m e (kT)^2}{h^3} \exp\left(\frac{-w + \beta F^{\frac{1}{2}}}{\kappa T}\right) \quad 1.4$$

onde m é a massa do elétron, e o módulo do valor da carga elétrica fundamental, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, h a constante de Planck, w a função trabalho do metal e F o campo elétrico aplicado. Define-se também $\beta \equiv \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}$, onde ϵ é a permissividade elétrica do meio.

Entretanto, o comportamento de uma interface entre um metal e um material com baixa mobilidade não é bem descrito pela equação 1.4, onde se considera que a energia do portador se conserva ao atravessar a interface metal/vácuo. A modificação da expressão 1.4 para uma interface entre metal e material com baixa mobilidade foi feita por Simmons²⁰, que demonstrou a expressão:

$$J = eN_v\mu F \exp\left(\frac{-\varphi + \beta F^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad 1.5$$

onde μ é a mobilidade dos portadores, φ é a altura de barreira de potencial e N_v a densidade de estados.

1.3.2 – Corrente Limitada por Carga Espacial

A mobilidade de portadores de carga em um semicondutor orgânico é menor do que em um metal. Desta forma, quando um portador passa de um metal para um polímero, a diferença de mobilidade tende a produzir um acúmulo de portadores na interface metal/polímero. Este acúmulo de portadores de carga produz uma diminuição no campo elétrico local, o que provoca uma limitação no transporte de portadores. A esse fenômeno dá-se o nome de *corrente limitada por carga espacial*.

A densidade de corrente no regime de corrente limitada por acúmulo de carga espacial, para um caso ideal de um semicondutor orgânico sem armadilhas de carga (defeitos estruturais ou estequiométricos, impurezas), é dada pela expressão¹²:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad 1.6$$

onde ε é a permissividade elétrica do semicondutor, μ é a mobilidade elétrica dos portadores de carga e d a espessura do semicondutor. Esta expressão é conhecida como *Lei de Mott – Gurney*²¹.

Quando é considerada a existência de armadilhas de carga (armadilhas rasas), a expressão 1.6 necessita ser modificada. Desta forma, teremos:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{ef} \frac{V^2}{d^3} \quad 1.7$$

onde $\mu_{ef} \equiv \mu \theta$ é a mobilidade efetiva, sendo θ a relação entre a densidade de cargas livres e densidade total de cargas, sendo dada pela expressão:

$$\theta = \frac{p}{p + p_i} \quad 1.8$$

onde p é a densidade de portadores positivos livres e p_i a densidade de portadores positivos presos em armadilhas. Para portadores negativos de carga, a mesma definição é válida.

No regime de corrente limitada por carga espacial, inicialmente têm-se um comportamento ôhmico e, depois de uma certa tensão, a relação entre tensão e corrente passa a ser quadrática. No ponto de transição, isto é, no ponto onde ocorre a mudança de comportamento ôhmico para um regime caracterizado por uma relação quadrática entre corrente e tensão, têm-se que:

$$q p_0 \mu_{ef} \frac{V}{d} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{ef} \frac{V^2}{d^3} \quad 1.9$$

onde p_0 é a densidade de portadores positivos de carga livres (a mesma relação é válida para portadores negativos). Desta forma, pode-se estimar a densidade de portadores, conhecendo-se o valor da tensão no ponto de transição entre os dois regimes. A densidade de portadores será dada pela expressão:

$$p_0 = \frac{9}{8} \frac{V_{\Omega} \varepsilon}{q d^2} \quad 1.10$$

onde V_{Ω} é a voltagem de transição entre o regime de comportamento ôhmico e o regime de corrente limitada por carga espacial ¹². Na figura 3.3, é representado V_{Ω} para o caso particular de um dispositivo tendo polipirrol (PPy) como camada ativa.

1.4 – Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Em dispositivos fotovoltaicos inorgânicos, a morfologia mais ordenada (geralmente, os átomos estão organizados em redes cristalinas) faz com que a incidência de radiação, com energia igual ou superior ao valor da banda proibida, gere diretamente portadores livres de carga, nas bandas de valência e condução. Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, entretanto, não existe ainda um consenso a respeito do mecanismo de geração de portadores de cargas. De acordo com o modelo mais aceito, a incidência de radiação sobre o dispositivo não cria portadores de carga livres mas, pares elétron-buraco acoplados (éxcitons). A morfologia mais desordenada de um filme polimérico, em comparação com a morfologia de um semicondutor inorgânico, faz com que a mobilidade de portadores de carga, em filmes poliméricos, seja menor do que a apresentada por semicondutores inorgânicos. Além disso, filmes poliméricos apresentam uma constante dielétrica mais baixa, fazendo com que a atração colombiana entre o elétron e o buraco decaia mais lentamente com a distância entre as cargas, justificando assim a geração de pares elétron-buraco acoplados, ao invés de portadores de cargas livres.

Deste modo, em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, a geração de fotocorrente ocorre segundo a sequência (figura 1.8):

- 1) geração de um par elétron-buraco acoplado;
- 2) dissociação do par elétron-buraco acoplado, que pode ocorrer através da interação entre o par e uma impureza ou defeito estrutural, ou, principalmente, na interface entre o material orgânico e o eletrodo.
- 3) drenagem dos portadores livres, gerados pela dissociação dos pares elétron-buraco acoplados, em direção aos eletrodos;
- 4) coleta dos portadores livres pelos eletrodos.

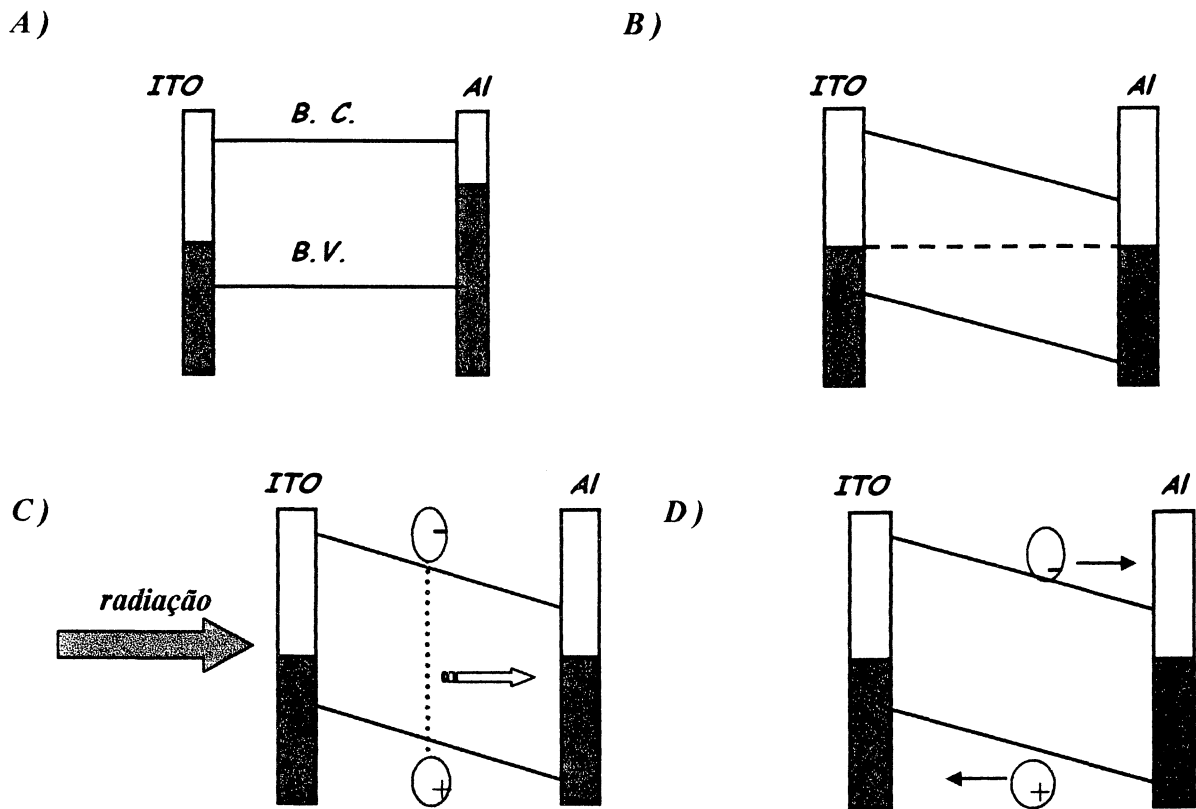


Figura 1.8: Esquema simplificado de um dispositivo ITO/polímero/Al, adotando-se por conveniência, uma estrutura de bandas rígidas (a área branca nos eletrodos é proporcional à função trabalho deste eletrodo): A) situação antes do contato entre os materiais; B) situação após o contato: haverá transferência de carga entre o polímero e os eletrodos, até o momento em que os níveis de Fermi se igualam; C) sob iluminação: criação de pares elétron-buraco acoplados e difusão do par em direção a um centro de dissociação; D) após a dissociação do par: drenagem dos portadores livres em direção aos eletrodos.

No modelo acima descrito, vários autores incluem como fator influente na dissociação de pares elétron-buraco acoplados, o campo elétrico aplicado a um dispositivo^{22, 23, 24}.

Muitos pesquisadores, entretanto, impõem restrições ao modelo em que a geração de portadores de cargas é oriunda, principalmente, da dissociação de pares elétron-buraco acoplados. A. J. Heeger e colaboradores, defendem o modelo em que a incidência de

radiação produz diretamente portadores livres de carga, de modo similar à geração de portadores em semicondutores inorgânicos^{25, 26}. D. Moses *et al*²⁷ têm observado que em dispositivos feitos com PPV, o aumento da fotocorrente com o campo externo não é proporcional à diminuição da luminescência, o que indicaria que a incidência de radiação criaria diretamente portadores livres de carga, ao invés de pares elétron-buraco acoplados. D. Moses *et al*^{28, 29} têm observado também que a geração de cargas, em dispositivos feitos com PPV e derivados, ocorre em um intervalo de tempo inferior a 100 fs, sendo este intervalo de tempo inferior ao tempo de vida de um par elétron-buraco acoplado (~ 300 fs), justificando, deste modo, a geração direta de portadores de carga. Valores de energia de ligação do par elétron-buraco em torno de 60 meV, encontrados para filmes de PPV^{30, 31}, favorecem o modelo de geração direta de portadores livres de cargas, visto que estes valores são inferiores aos valores de energia de ligação encontrados na literatura^{32, 33, 34}. Dispositivos feitos com filmes orientados de PPV apresentaram comportamento similar aos dispositivos feitos com filmes não orientados de PPV, o que também justificaria o modelo de geração direta de portadores visto que, filmes mais desordenados fariam com que a taxa de dissociação de pares aumentasse³⁵.

1.4.1 – Circuito Equivalente para um Dispositivo Fotovoltaico

Circuitos equivalentes são utilizados para descrever o comportamento de dispositivos bem como, facilitar a visualização de efeitos que podem afetar a eficiência destes dispositivos. Na figura 1.9, é apresentado o circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico, sob iluminação.

No circuito equivalente, I_L é a corrente fornecida pelo dispositivo fotovoltaico, sob iluminação. R_{sh} é uma resistência em paralelo, relacionada a perdas devido à recombinação de portadores, incluindo também o efeito de curto-circuitos no dispositivo. É incluído um diodo neste circuito, devido à forma assimétrica das curvas $I(V)$ destes dispositivos, quando a polaridade do eletrodos é invertida. R_s é uma resistência em série, relacionada à dissipação de energia em forma de calor, nos contatos e no interior do dispositivo.

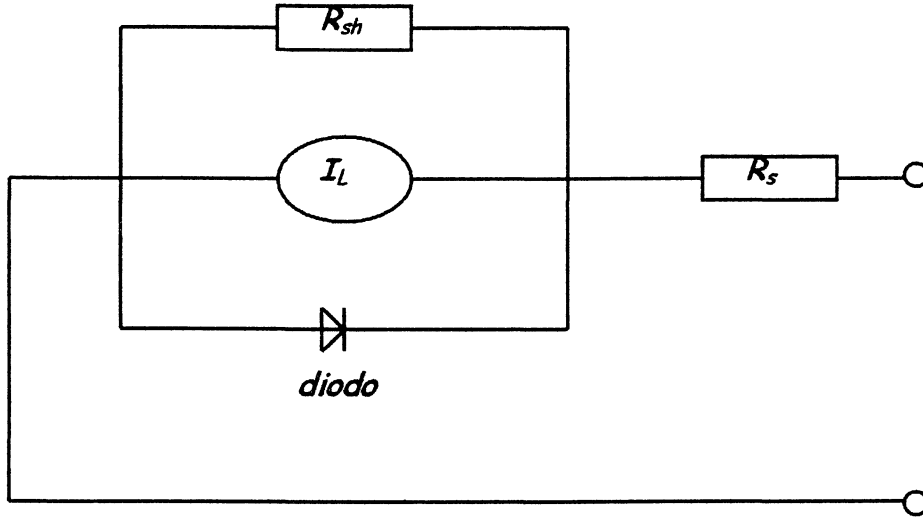


Figura 1.9: Circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico sob iluminação.

Em um dispositivo ideal, $R_{sh} = \infty$ e $R_s = 0$, a corrente total no circuito será dada pela expressão³⁶:

$$I = I_0 + I_L = I_0 [\exp(q\phi / A\kappa T) - 1] - I_L \quad 1.11$$

onde I_0 é a corrente de saturação reversa do diodo e A é a constante do diodo.

Quando a tensão externa aplicada é zero, sob iluminação, tem-se que:

$$I_{sc} = -I_L \quad 1.12$$

onde I_{sc} é a corrente de curto circuito.

Quando a corrente elétrica é zero, sob iluminação, têm-se que:

$$\phi_{oc} = (A\kappa T / q) \ln[(I_L / I_0) + 1] \quad 1.13$$

onde ϕ_{oc} é a tensão de circuito aberto. No decorrer deste trabalho, a tensão de circuito aberto será identificada por V_{oc} .

1.4.2 – Tensão de Circuito Aberto e Corrente de Curto-Circuito

Na figura 1.10, é mostrado um esquema simplificado de um dispositivo ITO/polímero/Al, para duas situações: em equilíbrio, no escuro, após o contato entre os materiais, e sob iluminação, na situação em que a inclinação das bandas do polímero é

anulada, fazendo com que não haja corrente elétrica no dispositivo. A tensão entre os terminais do dispositivo, na situação em que a inclinação das bandas é eliminada, sob iluminação, é chamada de tensão de circuito aberto, V_{oc} . A corrente de curto-circuito, I_{sc} , é a corrente elétrica fornecida pelo dispositivo sob incidência de radiação, sem tensão externa aplicada. Neste caso, a drenagem dos portadores de carga é feita pelo potencial intrínseco do dispositivo. Deste modo, pode-se entender V_{oc} como sendo a tensão externa que se deve aplicar a um dispositivo, sob iluminação, para se anular a I_{sc} .

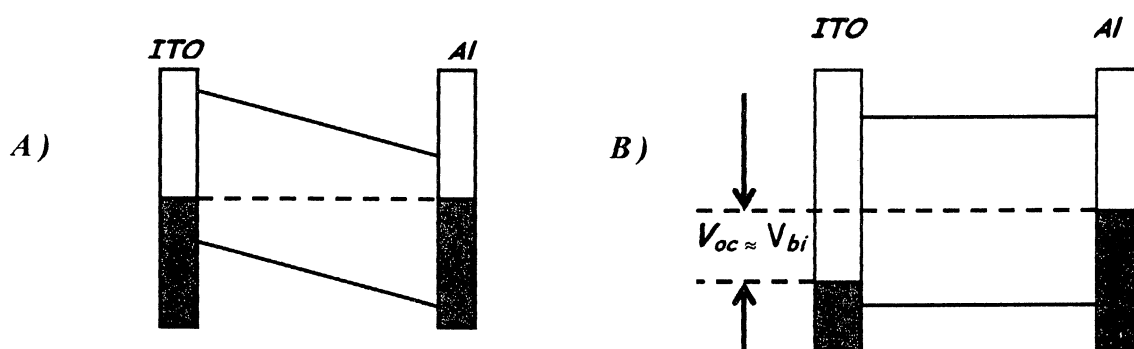


Figura 1.10: Esquema de um dispositivo ITO/polímero/Al: A) no escuro, em equilíbrio; B) sob iluminação, na situação em que a inclinação de bandas é anulada, onde V_{bi} é o potencial intrínseco do dispositivo.

Usando-se um modelo metal-isolante-metal (MIM), onde a densidade de cargas livres na camada ativa é bastante baixa, a voltagem de circuito aberto é igual ao potencial intrínseco do dispositivo. O potencial intrínseco é obtido pela diferença entre os valores das funções trabalho dos eletrodos^{37, 38}. Em muitos casos, para dispositivos feitos com uma única camada polimérica, V_{oc} é aproximadamente igual à diferença entre as funções trabalho dos eletrodos³⁹. No entanto, a V_{oc} máxima, geralmente, se mostra maior do que a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos⁴⁰.

A diferença entre os valores de voltagem de circuito aberto obtidos experimentalmente e os valores teóricos, levou a conclusão que um modelo MIM nem sempre é válido para se explicar o comportamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A premissa de que a densidade de portadores de carga livres é pequena pode ser a principal responsável pela discrepância entre os valores teóricos e experimentais^{41, 42}. O acúmulo de

cargas fotogeradas cria campos internos adicionais. Deste modo, quando se aplica uma diferença de potencial no dispositivo, com a finalidade de se anular a corrente de curto-circuito, ou a densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , deve-se levar em consideração não somente a diferença de valores entre as funções trabalho dos eletrodos, mas também os campos internos gerados pelo acúmulo de cargas fotogeradas.

A influência da variação da densidade de cargas fotogeradas no interior da camada ativa de um dispositivo fotovoltaico orgânico sobre V_{oc} tem sido comprovada pela análise da variação da voltagem de circuito aberto com a intensidade luminosa. À medida que a intensidade luminosa aumenta, V_{oc} aumenta⁴³. Maior intensidade luminosa produz uma densidade maior de pares elétron-buraco acoplados e conseqüentemente, uma maior densidade de portadores livres (oriundos da dissociação destes pares acoplados) no interior do material.

A influência de campos internos, gerados pelo acúmulo de cargas fotogeradas no interior da camada ativa do dispositivo, pode ser comprovada pela investigação da influência da temperatura sobre J_{sc} e V_{oc} . Tem sido observado que à medida que a temperatura aumenta, J_{sc} aumenta e V_{oc} diminui^{44, 45}. Como o transporte de portadores em polímeros é feito por tunelamento quântico termicamente assistido por fônons, o aumento da temperatura faz com que o tunelamento entre sítios seja facilitado, diminuindo assim a densidade de carga acumulada no material e se aumentado a densidade de corrente. Uma vez que a densidade de carga acumulada no interior do material diminui, V_{oc} também diminui.

A maneira mais conveniente de se tratar a influência do acúmulo de portadores de carga no interior do dispositivo sobre V_{oc} é através do conceito de níveis de *quasi*-Fermi¹². Em situações fora do equilíbrio, quando se ejeta portadores de carga no filme polimérico ou quando se têm a geração de portadores de carga através da incidência de radiação, o nível de Fermi se divide em dois níveis de *quasi*-Fermi: um nível de *quasi*-Fermi se desloca em direção à banda de condução, devido ao acúmulo de cargas negativas e outro de *quasi*-Fermi se desloca em direção à banda de valência, devido ao acúmulo de cargas negativas. A diferença entre os níveis de *quasi*-Fermi é a origem de V_{oc} , o que explicaria o fato de que muitas vezes V_{oc} é maior do que a diferença entre os valores das funções trabalho dos eletrodos⁴⁶.

Entretanto, V_{oc} não pode crescer indefinidamente. O valor limite de V_{oc} , para um dispositivo feito com monocamada de material semiconductor, é determinado pelo valor da banda proibida do material. A máxima diferença entre os níveis de *quasi-Fermi* será obtida quando um nível de *quasi-Fermi* coincidir com a fundo da banda de condução e o outro nível de *quasi-Fermi* coincidir com o topo da banda de valência.

Em dispositivos feitos com multicamadas procura-se criar uma descontinuidade energética na interface entre os dois materiais, para se facilitar a dissociação de pares elétron-buraco acoplados, como também facilitar a movimentação de portadores livres de carga em direção aos eletrodos. Esta descontinuidade energética é obtida através da diferença entre os valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização dos materiais, como pode ser observado na figura 1.11.

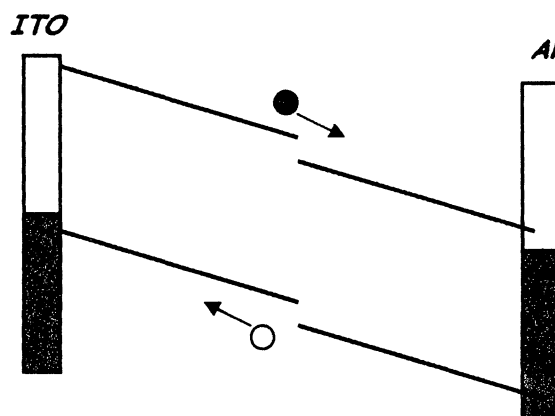


Figura 1.11: Esquema de um dispositivo feito com duas camadas, com diferentes valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica.

(● : portadores negativos de carga; ○ : portadores positivos de carga.)

De acordo com o esquema apresentando na figura 1.11, haverá o acúmulo de portadores de carga positivos em um polímero e acúmulo de portadores de carga negativos no outro, quando o dispositivo estiver sob iluminação. Na figura 1.12, são representados os níveis de *quasi-Fermi* para este dispositivo, sob iluminação. No material com maior afinidade eletrônica (aceptor de elétrons) o nível de *quasi-Fermi* se moverá em direção à

banda de condução, enquanto que no material com menor potencial de ionização (doador de elétrons), o nível de *quasi-Fermi* se moverá em direção à banda de valência. Deste modo, o máximo valor de V_{oc} será a diferença entre o valor da afinidade eletrônica do material aceptor de elétrons e o potencial de ionização do material doador de elétrons.

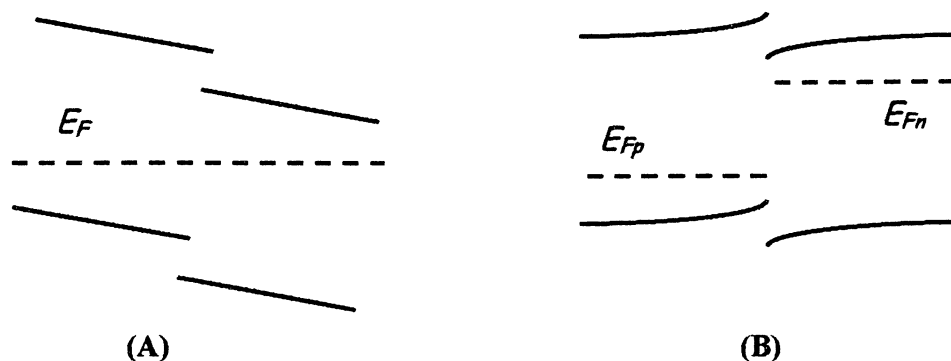


Figura 1.12: Diagrama de bandas da interface interna do dispositivo apresentado na figura 1.11: (A) situação após estabelecido o equilíbrio; (B): sob iluminação, sem tensão externa aplicada. (E_F : nível de Fermi; E_{Fp} e E_{Fn} : níveis de quasi-Fermi)

1.4.3 – Eficiência de Dispositivos Fotovoltaicos

A primeira grandeza usada na caracterização de um dispositivo fotovoltaico é a *eficiência quântica externa monocromática*, *IPCE* (*Incident Photon to Converted Electron Efficiency*). O *IPCE* relaciona a corrente de curto-circuito com o número total de fótons incidente sobre o dispositivo, não se levando em conta a quantidade de fótons refletida pelo substrato⁴⁷. Desta forma, tem-se a relação entre a quantidade de fótons incidentes (radiação monocromática) e quantidade de portadores de carga liberados pelo dispositivo para o circuito externo⁴⁸.

O número de cargas geradas e drenadas para o circuito externo, por unidade de tempo e por unidade de área, é dado por:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q} \quad 1.14$$

onde, J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito e q é o valor da carga elétrica fundamental.

O número de fótons incidentes sobre o dispositivo, por unidade de tempo e por unidade de área, é dado por:

$$N_q = \frac{I_\lambda}{\frac{hc}{\lambda}} \quad 1.15$$

onde, I_λ é a irradiância espectral da fonte (intensidade da fonte), h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Todas as grandezas colocadas em unidades do SI. Deste modo:

$$IPCE = \frac{N_c}{N_q} = \frac{1,24 \times 10^{-6} \cdot J_{sc}}{\lambda I_\lambda} \quad 1.16$$

Entretanto, dispositivos que apresentam os maiores valores de *IPCE* não serão necessariamente os mais eficientes na geração de energia. No caso de iluminação com radiação branca, por exemplo, à medida que o valor da banda proibida (“gap”) da camada ativa diminui, a fotocorrente tende a aumentar, visto que a criação de pares (ou de cargas livres) começará a ocorrer em energias gradativamente menores, fazendo com que a fração do espectro da lâmpada que contribui para a fotocorrente aumente. Porém, a diminuição da banda proibida fará com que o valor máximo de V_{oc} também diminua, como discutido na sessão anterior, e em muitos casos, o aumento de J_{sc} não será proporcional a diminuição de V_{oc} , fazendo com que a potência nominal do dispositivo (dado pelo produto: $I_{sc} \times V_{oc}$) diminua. Portanto, deve-se fazer a investigação da eficiência destes dispositivos levando-se em conta, tanto I_{sc} (ou J_{sc}) como V_{oc} .

A primeira grandeza a ser estimada, levando-se em conta também V_{oc} , é o fator de preenchimento, FF , que é a relação entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e potência nominal deste dispositivo:

$$FF = \frac{(IV)_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad 1.17$$

onde $(IV)_{max}$ é o máximo valor do produto da corrente pela tensão obtido pelo dispositivo. Na figura 1.13, são mostrados o FF e os valores utilizados na expressão 1.17.

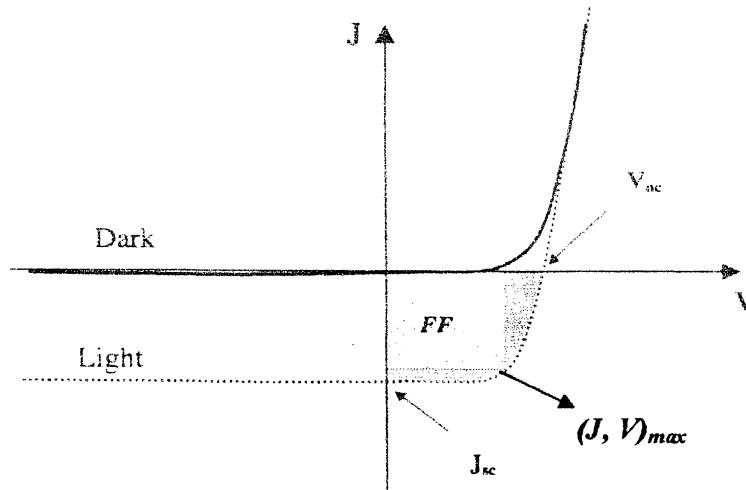


Figura 1.13: Curva de densidade de corrente versus tensão, no escuro e sob iluminação monocromática, para um dispositivo fotovoltaico.. V_{oc} é a voltagem de circuito aberto, J_{sc} a densidade de corrente de curto-circuito e FF o fator de preenchimento . (Figura retirada da referência [7]).

No caso de um dispositivo ideal, isto é, quando não houver perdas por recombinação e nem dissipação de energia em forma de calor nos contatos e no interior da camada ativa, FF será igual a 1. À medida que a resistência de contato do dispositivo aumenta, ou que a própria resistência interna da camada ativa aumenta (com o aumento da espessura, por exemplo), o dispositivo tenderá a se comportar como um resistor,

apresentando uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada. Neste caso, FF será 0,25 ou de 25 %. Estas duas situações são apresentadas na figura 1.14.

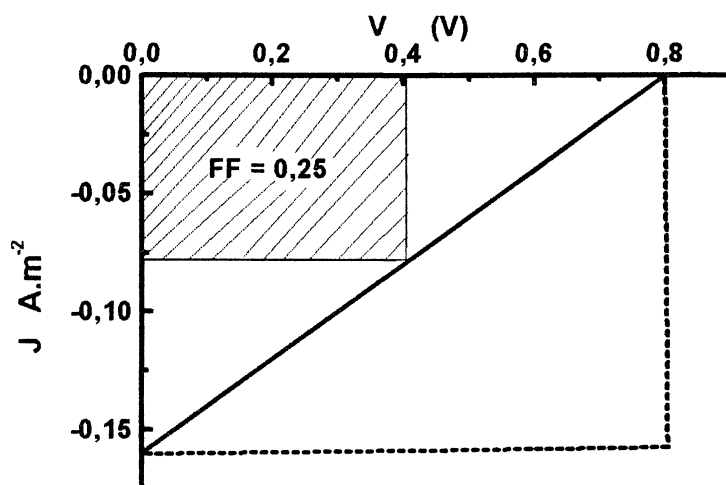


Figura 1.14: Fator de preenchimento, para o caso de um dispositivo ideal (linha pontilhada) e para o caso de um dispositivo com altas resistências internas e de contato (linha fechada).

O $IPCE$, que não leva em conta o V_{oc} , é útil para a investigação de certas características intrínsecas do dispositivo, como por exemplo, o grau de desordem apresentado pela camada ativa, visto que à medida que a camada ativa vai apresentando uma morfologia mais ordenada, J_{sc} aumenta. Através da relação entre a curva de $IPCE$ e o comprimento de onda da radiação incidente pode-se também determinar qual região da camada ativa onde a geração de portadores é mais eficiente. Entretanto, para fins práticos, a característica mais importante de um dispositivo fotovoltaico é sua capacidade de gerar energia. Neste contexto, a grandeza mais importante, para a caracterização de um dispositivo fotovoltaico, é a *eficiência de conversão de potência*. Esta grandeza fornece a razão entre a potência fornecida pelo dispositivo, em forma de energia elétrica e a potência que incide sobre um dispositivo, em forma de radiação eletromagnética.

A *eficiência de conversão de potência* é determinada pela expressão:

$$\eta_e = \frac{P_{disp}}{P_{inc}} = \frac{(IV)_{max}}{L_0 A} \quad 1.18$$

onde, P_{disp} é a potência máxima fornecida pelo dispositivo, P_{inc} é a potência incidente sobre o dispositivo, em forma de radiação eletromagnética, L_0 é a irradiância espectral da fonte luminosa, e A a área do dispositivo.

Usando-se a expressão 1.17, a eficiência de conversão passa a ter a seguinte forma:

$$\eta = FF \times \frac{I_{sc} V_{oc}}{L_0 A} \quad 1.19$$

1.4.4 – O Modelo de Ghosh e Feng para Fotocorrente de Curto-Circuito.

Em 1978, A. K. Ghosh e T. Feng⁴⁹, propuseram um modelo teórico para explicar os resultados experimentais obtidos com células solares orgânicas, tendo como camada ativa a merocianina. Os dispositivos foram feitos na estrutura Al/merocianina/Ag.

O transporte de éxcitons do ponto onde foram criados até a interface onde ocorre a dissociação, é governado pela equação de difusão⁴⁹:

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{\tau} + \alpha \phi_1 N \exp(-\alpha x) = 0 \quad 1.20$$

Na equação 1.20, D é difusibilidade, α é o coeficiente de absorção, Φ_1 é a eficiência de geração de éxcitons N é o número de fótons incidentes por centímetro quadrado, por segundo, n a densidade de éxcitons e τ o tempo de vida médio do éxciton.

As condições de contorno assumidas foram $n = 0$ em $x = 0$ e $x = l$, onde l é a espessura do filme.

O modelo de Ghosh e Feng assume que a espessura do filme é constante, de tal modo que se tem interfaces planares entre o material orgânico e o metal. Outra característica assumida é a da não existência de barreiras de potencial no interior do

material orgânico. Desta forma, foi derivada a seguinte expressão para a fotocorrente de curto-circuito ⁴⁹:

$$\frac{1}{J} = \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right) \frac{1}{Nq\phi} \quad 1.21$$

Na equação 1.21, J é a densidade de fotocorrente, q é a carga eletrônica elementar e $\beta \equiv \frac{1}{L}$, onde L é o comprimento médio de difusão do éxciton. As demais grandezas são as mesmas definidas na equação 1.20. O comprimento de difusão de um éxciton equivale à máxima distância que este éxciton pode percorrer antes de se recombinar ou de ser dissociado pela interação com impurezas ou defeitos estruturais.

Segundo a equação 1.21, a dependência entre $\frac{1}{J}$ e $\frac{1}{\alpha}$ é linear. Desta forma, extrapolando-se um gráfico $\frac{1}{J}$ versus $\frac{1}{\alpha}$ para o ponto onde $\frac{1}{\alpha} = 0$, pode-se estimar o valor de $\frac{1}{Nq\phi}$. O coeficiente angular do ajuste linear do gráfico $\frac{1}{J}$ versus $\frac{1}{\alpha}$ será igual a $\frac{\beta}{Nq\phi}$. Desta forma, pode-se estimar o valor de L .

1.5 - Referências

-
- ¹ M. Pope, H. Kallman, P. Magnante *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
 - ² C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S.C. Gau, A. G. MacDiarmid *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
 - ³ C. W. Tang, S. A. VanSlyke *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
 - ⁴ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A.R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. C. Burns, A. B. Holmes *Nature* **347**, 539 (1990).
 - ⁵ M. S. Jang, S. Y. Song, H.K. Shim *Polymer* **41**, 5675 (2000).
 - ⁶ S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Rieß, H. Vestweber, H. Bässler *J. Appl. Phys.* **89**, 3711 (2001).

-
- ⁷ L. S. Roman *tese* Linköping (2000).
- ⁸ A. C. Arias *tese* Cambridge (2001).
- ⁹ H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Crahan, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, C. Quattracchi, J. L. Bredas, R. Schenk, K. Müller *Synth. Met.* **59**, 13 (1993).
- ¹⁰ T. Ahn, S. G. Lee, H. K. Shim *Opt. Mat.* **21**, 191 (2002).
- ¹¹ M. G. Harrison *tese*, Cambridge (1994).
- ¹² K. C. Kao, W. Hwang *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981).
- ¹³ A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, D. G. Lidzey *J. Appl. Phys.* **82**, 6326 (1997).
- ¹⁴ M. A. Baldo, S. R. Forrest *Phys. Rev. B* **64**, 085201 (2001).
- ¹⁵ P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg *Mat. Science and Eng.* **27**, 53 (2000).
- ¹⁶ E. M. Conwell Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers – Vol 4: Conductive Polymers H. S. Nalwa Editor (1997).
- ¹⁷ A. Miller, E. Abrahams *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- ¹⁸ I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, F. C. Nart, L. O. Péres, E. L. de Sá *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3194 (1996).
- ¹⁹ M. Sachs *Solid State Theory* (McGraw-Hill Book Company, USA, 1963).
- ²⁰ J. G. Simmons *Phys. Rev. Lett.* **15**, 967 (1965).
- ²¹ D. R. Lamb *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981).
- ²² R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. R. Mahrt, H. Kurz, U. I. Arkhipov, H. Bässler, E. O. Göhel *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1440 (1994).
- ²³ S. Barth, H. Bässler *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4445 (1997).
- ²⁴ W. Graupner, G. Cerullo, G. Lanzani, M. Nisoli, E. J. W. List, G. Leising, S. De Silvestri *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3259 (1998).
- ²⁵ C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, A. J. Heeger *Phys. Rev. B* **49**, 2396 (1994).
- ²⁶ D. Moses, D. Commoretto, C. H. Lee, A. J. Heeger *Synth. Met.* **84**, 559 (1997).
- ²⁷ D. Moses, H. Okumoto, D. Commoretto, C. H. Lee, A. J. Heeger, T. Ohnishi, T. Noguchi *Synth. Met.* **84**, 539 (1997).
- ²⁸ D. Moses, A. Dogariu, A. J. Heeger *Chem. Phys. Lett.* **316**, 3556 (2000).
- ²⁹ D. Moses, A. Dogariu, A. J. Heeger *Synth. Met.* **116**, 19 (2001).
- ³⁰ D. Moses, J. Wang, A. J. Heeger, N. Kirova, S. Brazovski *Synth. Met.* **119**, 503 (2001).
- ³¹ D. Moses, J. Wang, A. J. Heeger, N. Kirova, S. Brazovski *Synth. Met.* **125**, 93 (2002).

-
- ³² M. Chandross, S. Mazumber, S. Jeglinski, X. Wei, Z. V. Vardeny E. W. Kwock, T. M. Miller *Phys. Rev. B* **50**, 14702 (1994).
- ³³ I. H. Campbell, T. W. Higler, D. L. Smith, J. P. Ferraris *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1900 (1996).
- ³⁴ M. Rohlfing, S. G. Louie *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1959 (1999).
- ³⁵ P. B. Miranda, D. Moses, A. J. Heeger *Phys. Rev. B* **64**, 081201 (2001).
- ³⁶ R. H. Bube *Photoelectronic Properties of Semiconductors*, Cambridge University Press (1992).
- ³⁷ C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15 (2001).
- ³⁸ E. Kymakis, I. Alexandrou, G. A. Amaratung *J. Appl. Phys.* **93**, 1764 (2003).
- ³⁹ G. Yu, A. J. Heeger *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995).
- ⁴⁰ F. Feller. A.P. Monkman *Appl. Phys. Lett.* **76**, 664 (2000).
- ⁴¹ P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
- ⁴² J. A. Barker, C. M. Ramsdale, N. C. Greenham *Phys. Rev. B* **67**, 075205 (2003).
- ⁴³ S. A. Jenekhe, S. Yi *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2635 (2000).
- ⁴⁴ E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromberz, F. Padinger, C. J. Babec, N. S. Sariciftci *J. Appl. Phys.* **90**, 5343 (2001).
- ⁴⁵ D. Chirvase, Z. Chigurave, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, J. C. Hummelen *J. Appl. Phys.* **93**, 3376 (2003).
- ⁴⁶ Z. H. Kafafi *Organic Photovoltaics II* The International Society for Optical Engineering, USA (2001).
- ⁴⁷ J. J. M. Halls Photoconductive Properties of Conjugated Polymers (tese, Cambridge, 1997).
- ⁴⁸ S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier *Thin Solid Films* **111**, 93 (1984).
- ⁴⁹ A. K. Ghosh, T. Feng *J. Appl. Phys.* **49**, 5982 (1978).

CAPÍTULO 2

Métodos Experimentais

Neste capítulo serão descritos os métodos experimentais usados neste trabalho: os métodos usados para obtenção de medidas elétricas, medidas de rugosidade e espessura e medidas de fotocorrente. Será apresentado o método de preparação de filmes de TO e o método usado para a estimativa de resistividade destes filmes. O método de fabricação dos filmes de TO está no apêndice A e os detalhes da polimerização das camadas ativas, no apêndice B.

Os dispositivos foram feitos em estrutura sanduíche: A/camada ativa/B, onde A é um filme fino de ouro, TO ou ITO e B um filme fino de alumínio ou níquel. Como camada ativa foram utilizados os materiais apresentados no capítulo anterior.

2.1 – Preparação do filme de óxido de estanho (TO)

Os dispositivos são feitos sobre uma lamínula de vidro de dimensões 18 mm x 18 mm. A limpeza da lamínula de vidro é feita mergulhando-a numa solução sulfonítrica (50% v/v ácido sulfúrico, 50% ácido nítrico v/v). A lamínula mergulhada na solução sulfonítrica é deixada num aparelho de ultra-som, por vinte minutos. Em seguida, mergulha-se a lamínula em água e novamente deixa-se o sistema em ultra-som por mais vinte minutos. A água utilizada é purificada pelo sistema Rios 5, de purificação de água por osmose reversa, da Milipore. Por fim, seca-se a lamínula com jatos de nitrogênio.

Os filmes de TO são produzidos por CVD (deposição por vapor químico) reativo^{1, 2,3} evaporando-se 1 g de cloreto estano (SnCl₂·2H₂O P. A. Merck) sobre a lamínula de vidro, pré-aquecida à 550 °C. O esquema do sistema usado na produção de filmes de TO é mostrado no apêndice A. O controle de espessura é feito pelo tempo de deposição do vapor de cloreto estano. Neste trabalho, o tempo de deposição foi de 90 segundos, produzindo filmes de espessura de $(47 \pm 2) \times 10$ nm e rugosidade, R_a (descrita na seção 2.5), de (6 ± 1) nm.

Filmes de TO feitos pelo método acima descrito apresentam uma rugosidade (R_a , descrita na secção 2.5) em torno de 20 nm, o que aumenta a possibilidade de curto-circuitos no momento da caracterização elétrica do dispositivo. Para se minimizar esta possibilidade faz-se o polimento dos filmes de TO. O polimento é feito usando-se pasta de diamante (DP – Paste M, Strues, $\frac{1}{4}$ μm) depositada sobre feltro e dissolvida em isopropanol P.A. Após o polimento, o valor de R_a é (6 ± 1) nm.

Em seguida, a lamínula contendo o filme de TO é colocada num recipiente contendo isopropanol e então levada ao ultra-som por trinta minutos. Em seguida, lava-se a lamínula com água purificada e secando-a com jatos de nitrogênio. Isto deve ser feito para se evitar que partículas de diamante fiquem sobre o filme.

O filme de TO cobre toda a lamínula de vidro. No entanto, para se fazer os dispositivos, usa-se somente a região central, de dimensões 7 mm x 18 mm, conforme o esquema mostrado na figura 2.1.

A eliminação do TO de uma determinada região da lamínula é feita através de ataque químico. Primeiramente, protege-se a região que se deseja manter com esmalte (esmalte de unhas, Colorama). A parte a ser eliminada por corrosão é coberta com uma fina camada de zinco em pó, umedecido. Feito isto, deposita-se a lamínula em uma solução de ácido clorídrico 50 % ¹. Para se retirar a camada de esmalte, mergulha-se o filme em acetona, por dez minutos, em ultra-som. Na sequência, coloca-se o filme em isopropanol por quinze minutos, em ultra-som. Este procedimento é necessário para se tirar resíduos de acetona do filme de TO. Por fim, lava-se a lamínula com água purificada secando-a com jatos de nitrogênio.

2.2 – Polimerização das camadas ativas

Os polímeros usados neste trabalho foram eletroquimicamente depositados sobre TO, ITO e Au, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pela professora Liliana Micaroni e colaboradores.

Os detalhes experimentais da eletropolimerização dos filmes, bem como a apresentação do método eletroquímico, serão apresentados nas secções posteriores.

2.3 – Preparação dos contatos metálicos

Além de TO, foram usados filmes de Au como substrato, para posterior deposição eletroquímica de polímeros. A deposição do filme de Au é feita sobre uma lamínula de vidro (cujo processo de limpeza é o mesmo descrito anteriormente), através de evaporação resistiva, em vácuo de aproximadamente 5.10^{-5} torr. Este processo consiste da evaporação de uma pequena quantidade de metal, neste caso Au, colocado dentro de um filamento de tungstênio, que é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. A lamínula de vidro é mantida sobre uma máscara metálica que bloqueia a passagem de vapor de Au em certas regiões, garantido que o Au se deposite na região central da lâmina, como mostrado na figura 2.1 (A). Os contatos de TO e ITO também apresentam esta mesma forma.

Contatos de Al e Ni (~ 40 nm de espessura) foram depositados sobre filmes poliméricos, usando-se o mesmo processo de evaporação. Neste caso porém, a máscara é diferente daquela citada no parágrafo anterior. Pode-se evaporar oito contatos metálicos, tendo o formato de linhas, como mostrado na figura 2.1.

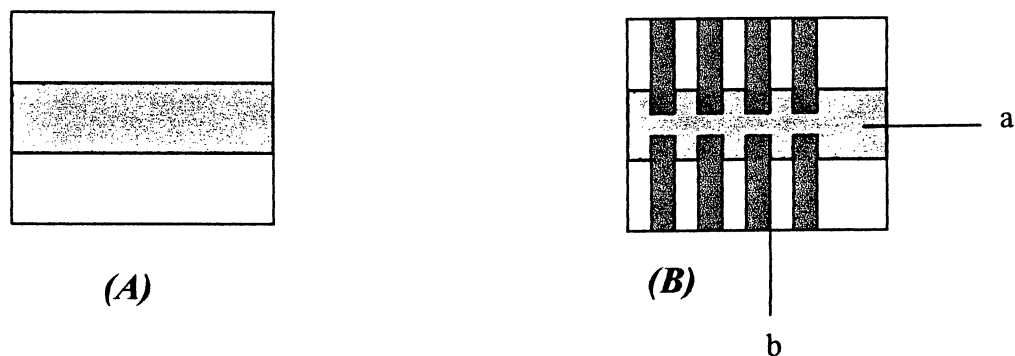


Figura 2.1: (A) forma do contato de Au; (B) forma final dos dispositivos usados neste trabalho. Podem ser colados fios de ouro (a, b) nos contatos para que se possa fazer as medidas. Os fios de ouro são colados com cola carbono (C C C D – 4400 da Münster), que é condutora.

2.4 – Medidas Elétricas

Para se estimar grandezas como mobilidade e condutividade elétrica de portadores, altura de barreira de potencial em interfaces eletrodo/polímero, bem como para se poder investigar a influência dos eletrodos nestas grandezas, são levantados os gráficos corrente *versus* tensão, $I(V)$, para os dispositivos em questão.

Para se obter este gráfico, é usado um circuito série onde têm-se um resistor ligado em série com a amostra e com uma fonte de tensão, conforme mostrado na figura 2.2.

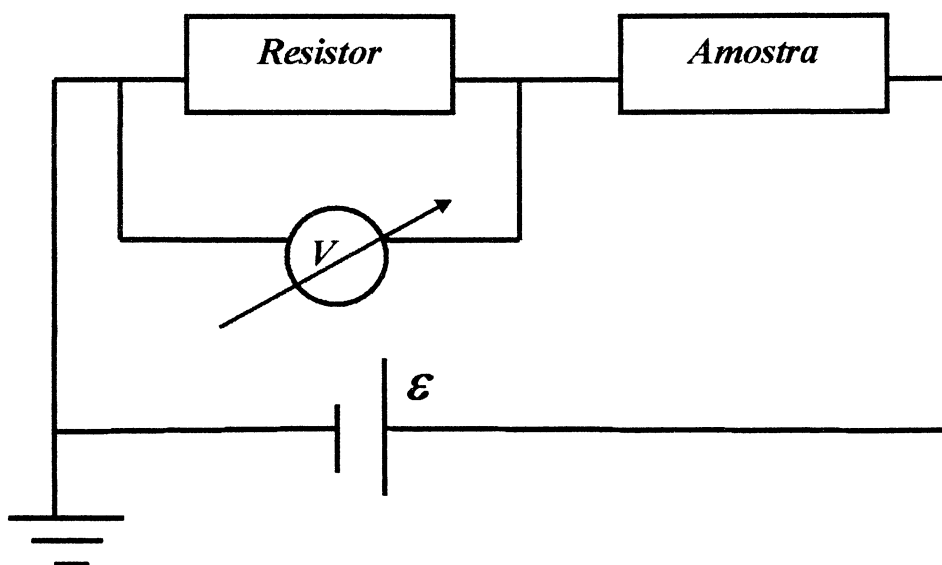


Figura 2.2: Circuito elétrico para se obter os $I(V)$ dos dispositivos deste trabalho.

A variação de tensão para a obtenção de gráfico $I(V)$ é feita por degraus. Isto é, o sistema parte de uma tensão inicial previamente escolhida até atingir a tensão final, também previamente determinada, através de degraus de tensão. A taxa de variação de tensão é constante e pré-determinada, sendo de 1/100 da tensão máxima por segundo. Todo o processo de medida é controlado por um programa que registra os valores inicial e final de tensão, a taxa de variação de tensão, os valores da tensão aplicada ao sistema e a tensão no resistor. A tensão na amostra é obtida, subtraindo-se a tensão no resistor da tensão aplicada

ao sistema. O valor da corrente elétrica é obtido dividindo-se a tensão no resistor pelo valor da resistência usada.

A fonte de tensão usada no sistema de medidas é uma fonte de tensão Keithley 230. As medidas de tensão no resistor foram feitas usando-se um eletrômetro Keithley 6517 A.

A investigação da influência da temperatura nas características elétricas do dispositivo também é feita através de gráficos $I(V)$. São levantados gráficos de corrente *versus* tensão, para um mesmo dispositivo, em diferentes temperaturas. A variação de temperatura é feita variando-se a posição da amostra dentro de um cilindro contendo nitrogênio líquido. A amostra, antes de ser mergulhada no nitrogênio, é colocada dentro de um criostato no qual é feito vácuo. As medidas de temperatura são feitas através de um sensor de platina (PT 100, cuja resistência é de $100\ \Omega$ à temperatura ambiente). Este sensor acoplado a um multímetro 34401 A Hewlett Packard, mede as diferentes resistências do PT 100 em diferentes temperaturas. O valor da temperatura é obtido através de uma equação que relaciona a temperatura com a resistência medida pelo sensor.

2.5 – Medidas de Espessura e Rugosidade

As espessuras e a rugosidade dos filmes foram medidas utilizando-se um perfilômetro Dectak³ da Veeco Instruments, com ponta de prova de $12,5\ \mu\text{m}$ de raio.

Para se efetuar as medidas de espessura são feitos sulcos na amostra, conforme esquema mostrado na figura 2.3. A espessura do filme é a profundidade do sulco, d . Sulcos em filmes de TO são feitos através de corrosão, usando-se o processo descrito anteriormente. Sulcos em filmes poliméricos são obtidos usando uma ponta metálica rígida.

As medidas de rugosidade são obtidas fazendo-se a ponta do perfilômetro percorrer a amostra. O cálculo do valor da rugosidade é feito pelo próprio programa que controla o aparelho. Os valores de rugosidade que aparecem neste trabalho são da rugosidade R_a , definida como a média aritmética dos valores absolutos da distância entre a ponta do perfilômetro e a linha média da superfície⁴. A linha média da superfície é definida de tal modo que as áreas do perfil sobre e sob a linha média são iguais⁵. Desta forma, a expressão da rugosidade R_a é dada por:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z - m| dx \quad (2.1)$$

sendo

$$m = \frac{1}{L} \int_0^L z dx \quad (2.2)$$

onde L é a distância percorrida pela ponta do perfilômetro, m a linha média e z a posição do ponta do perfilômetro.

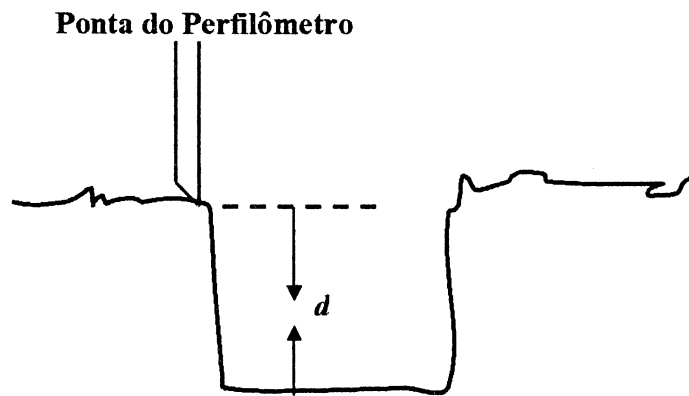


Figura 2.3: Sulco em um filme fino, para medidas de espessura. A espessura do filme é estimada através da profundidade do sulco, d .

2.6 – Medidas de Resistência Elétrica dos Filmes de Óxido de Estanho

A resistência elétrica dos filmes de TO foi medida através do método de quatro pontas, eliminando-se desta forma, a influência da resistência de contato na estimativa da resistência ^{3,6}.

Para se estimar a resistência elétrica do filme através do método de quatro pontas são evaporados quatro contatos metálicos paralelos sobre o filme. Estes contatos possuem comprimento igual ao do substrato (18 mm) e a distância entre os contatos centrais é de 4 mm. Os contatos devem ter o comprimento do filme e devem ser paralelos a uma das arestas do substrato, como é mostrado na figura 2.4. Desta forma, tem-se um campo elétrico homogêneo entre os contatos elétricos. Aplica-se uma corrente constante sobre os contatos

externos (1 e 4) e mede-se a diferença de potencial entre os contatos internos (2 e 3). Dividindo-se o valor da tensão medida pelo valor da corrente constante aplicada, obtêm-se a resistência do filme. Neste trabalho, os contatos metálicos usados foram de alumínio, evaporados sobre TO pelo método descrito anteriormente.

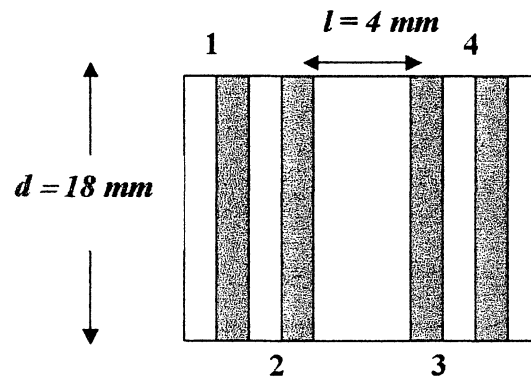


Figura 2.4: Esquema mostrando a distribuição dos contatos para uma medida de resistência a quatro pontas.

A resistividade é dada pela expressão:

$$\rho = \frac{Rde}{l} \quad (2.3)$$

onde R é a resistência medida, l é a distância entre os contatos centrais (4 mm), d é o comprimento dos contatos (18 mm) e e a espessura do filme.

Na figura 2.5, é mostrado o circuito equivalente para a medida de resistência elétrica através do método de quatro pontas, onde R_3 e R_4 representam as resistências de contato e R_x resistência do filme. I é a corrente aplicada ao filme pela fonte e I' é a corrente do circuito do voltímetro. O voltímetro mede a diferença de potencial entre os contatos centrais: $V_m = R_3 I' - R_x(I - I') + R_4 I'$. Quando a resistência interna do voltímetro é muito maior do que R_x , $I \gg I'$. Desta maneira, o valor da resistência do filme será dado pela expressão: $R_x = V_m / I$, eliminando-se a influência da resistência dos contatos.

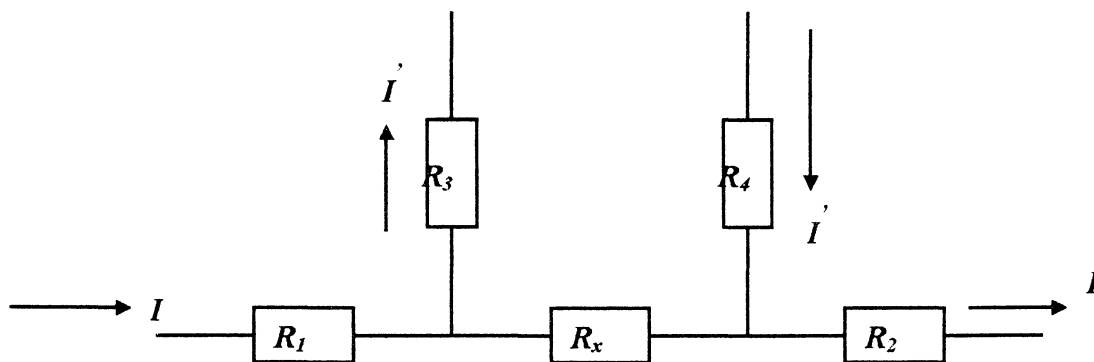


Figura 2.5: Circuito equivalente para medidas de resistência elétrica através do método de quatro pontas.

2.7 – Medidas de Absorbância e Transmitância

O espectro de transmitância dos filmes de TO foi obtido utilizando um espectrofotômetro constituído de uma lâmpada de tungstênio (20 W), um monocromador (RS – 325 – The Optometrics Group), uma caixa metálica preta, onde se coloca a amostra, e um fotomultiplicador (PMT – 4 The Optometrics Group), ajustado em 325 V e com ganho um. Todo sistema é controlado por um microcomputador.

Inicialmente, mede-se a transmitância de uma lâmina de vidro, limpa de acordo com o descrito anteriormente. Em seguida, mede-se a transmitância do filme, tendo o espectro da lâmina de vidro como referência. A região do espectro varrida pelo espectrofotômetro vai de 325 nm até 700 nm, sendo que a taxa com o que o comprimento de onda varia pode ser escolhida previamente. Todo o sistema é controlado por microcomputador que faz diretamente a subtração do espectro de referência do espectro do filme.

Os espectros de absorbância dos filmes poliméricos foram obtidos pela professora Liliana Micaroni, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

2.8 – Medidas de Fotocorrente

As medidas de fotocorrente foram feitas tendo-se com fonte uma lâmpada de tungstênio (30 W), de um espectrômetro Beckman Acta MIV Modificado.

A irradiância espectral da fonte, na posição onde foi colocada a amostra, foi determinada usando-se um fotodiodo HUV – 11000 BQ da EG & G. Este fotodiodo é colocado na mesma posição da amostra, medindo-se sua fotocorrente sob a radiação da lâmpada cuja irradiância espectral se deseja determinar. Dividindo-se o espectro de fotocorrente, ponto a ponto, pela curva característica do fotodiodo, obtém-se a irradiância espectral da fonte. Na figura 2.6, é mostrada a irradiância espectral da lâmpada de tungstênio e na figura 2.7, a curva característica do fotodiodo HUV – 11000 BQ da EG & G.

As medidas feitas sob irradiação branca, tiveram como fonte uma lâmpada de tungstênio de 150 W, colimada. Os valores de irradiância foram medidos com um Luxímetro modelo 07137.00 da Phywe.

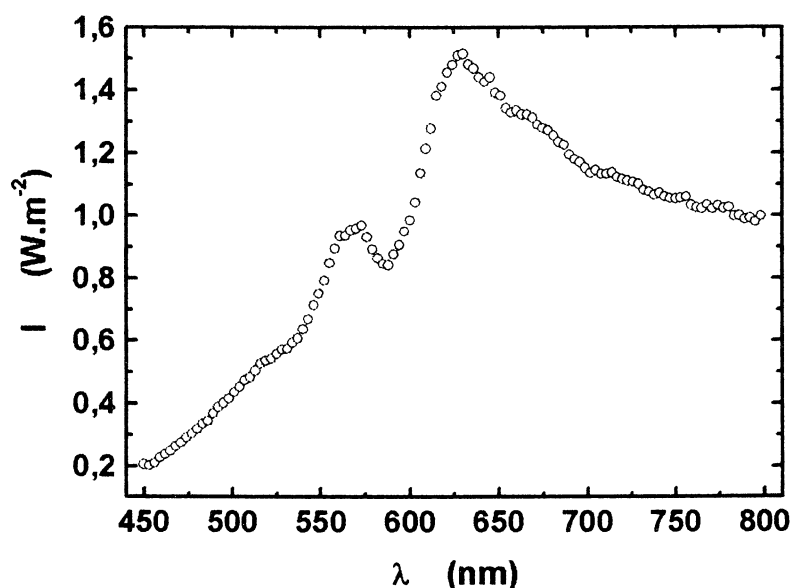


Figura 2.6: Espectro da lâmpada de tungstênio usada nas medidas de fotocorrente.

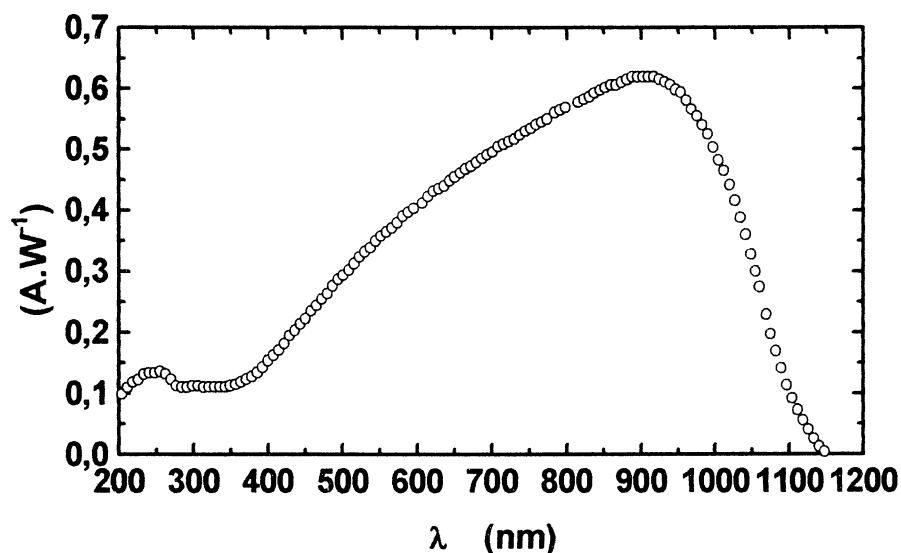


Figura 2.7: Curva característica do fotodiodo HUV – 11000 BQ da EG & G, usado para se obter o espectro da lâmpada de tungstênio, apresentado na figura 2.5.

2.9 – Método Eletroquímico de Produção de Filmes

Os filmes usados neste trabalho foram feitos em uma célula eletroquímica, com três eletrodos, cujo esquema é mostrado na figura 2.8.

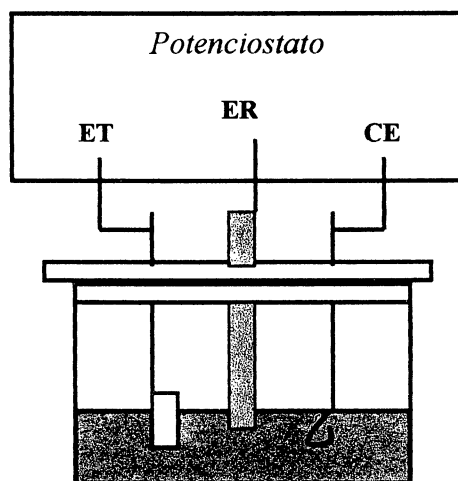


Figura 2.8: Esquema de uma célula eletroquímica: ET é o eletrodo de trabalho, que é o substrato sob o qual o polímero é depositado; ER é o eletrodo de referência e CE o contra-eletrodo. A solução no interior da célula é formada pela solução contendo o monômero e pela solução contendo o eletrólito.

Na figura 2.8, *ET* é o eletrodo de trabalho. Este eletrodo é o substrato sobre o qual o polímero será depositado. *ER* é o eletrodo de referência. As medidas de tensões são feitas em relação ao potencial eletroquímico deste eletrodo. O eletrodo de referência usado na fabricação dos polímeros deste trabalho foi um eletrodo $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ (para meios aquosos). Para síntese em acetonitrila, um fio de prata foi usado como *quasi*-eletrodo de referência. *CE* é o contra eletrodo, geralmente um fio de platina. Todo o processo é controlado por um potenciostato. Pode-se obter filmes através do método *galvanostático*, em que a densidade de corrente é mantida constante, no interior da célula ou através do método *potenciostático*, em que a tensão é mantida constante ou através do método *potenciodinâmico*, em que tanto a densidade de corrente varia em função de varredura do potencial aplicado. Neste trabalho foram utilizados os métodos *galvanostático* e *potenciostático*.

A polimerização de filmes por métodos eletroquímicos é um processo complexo que ocorre na interface substrato/solução, cujos mecanismos ainda não são bem entendidos. As características morfológicas e elétricas dos filmes obtidos por estes métodos se mostram dependentes das condições de síntese, tais como concentração do eletrólito e do monômero^{7,8}, densidade de corrente usada (no caso de eletropolimerização galvanostática)⁹, tipo de eletrólito usado^{11, 12} e do substrato sobre o qual é feita a polimerização^{13, 14, 15}.

Os estágios iniciais da polimerização podem ocorrer tanto na superfície do eletrodo, com a deposição ocorrendo monômero por monômero, ou podem ocorrer na solução, sendo que a deposição sobre o eletrodo ocorre depois que a cadeia polimérica tenha atingido um determinado tamanho e um determinado grau de insolubilidade¹⁶. A segunda hipótese, início da polimerização na solução e posterior deposição, é a mais aceita^{17, 18, 19}. Caso a polimerização ocorresse na superfície do eletrodo, segundo a primeira hipótese, os filmes tenderiam a ser homogêneo, o que geralmente não ocorre. Nos primeiros estágios da eletropolimerização, a deposição ocorre somente em determinados pontos do eletrodo^{13, 20, 21}. As camadas posteriores tendem a se depositar sobre as camadas poliméricas já depositadas, ocorrendo a formação ilhas e grânulos^{13, 15, 22, 23}. À medida que o processo de deposição continua, as regiões entre ilhas ou entre os grânulos vão sendo preenchidas²¹.

Filmes poliméricos eletroquimicamente sintetizados sobre substratos orientados tendem a acompanhar orientação cristalina do substrato, sendo que a cristalinidade do filme vai diminuindo à medida que a espessura aumenta ²². Entretanto, quando a eletropolimerização é feita sobre substratos rugosos como ITO e FTO (óxido de estanho dopado com flúor), a deposição inicia-se preferencialmente nos topos da superfície ^{15, 19, 23}. O fato de a polimerização se iniciar preferencialmente nestas regiões de topos, pode ser explicado, em parte, pelo fato de que nestas regiões a adsorção do oligômero é melhor ²⁰. Este comportamento é o oposto do observado quando a deposição é feita por métodos químicos (“casting”, “spin-coating”), onde a deposição ocorre preferencialmente nos vales da superfície²⁴. No caso da eletropolimerização sobre substratos rugosos como ITO, também têm-se observado variação de morfologia com o aumento da espessura do filme polimérico ^{15, 25}. À medida que o processo de polimerização continua o tamanho de conjugação do polímero diminui, devido ao aumento na quantidade de defeitos estruturais, causados, por exemplo, pelo aumento do ângulo de torção entre anéis aromáticos^{26, 27, 28}. O aumento do ângulo de torção entre anéis é causado pela pressão que as camadas poliméricas exteriores exercem sobre as camadas previamente depositadas.

2.10 – Materiais Usados

Neste parágrafo, serão apresentadas as principais características dos materiais utilizados neste trabalho.

2.10.1 – Óxido de Estanho

Os dispositivos foram feitos na estrutura sanduíche eletrodo transparente/camada ativa/metal. Como eletrodo transparente, para os dispositivos com dupla camada polimérica como camada ativa, foram utilizados filmes finos de óxido de estanho (TO), cujo processo de fabricação está descrito no apêndice A. Filmes de TO são mais estáveis do que filmes de ITO, comumente usados como eletrodo transparente. Além disso, filmes de TO apresentam transmitância superior a 80 % na região visível do espectro, para as espessuras usadas neste trabalho. Na figura 2.9, é mostrado o espectro de transmitância de um filme de TO.

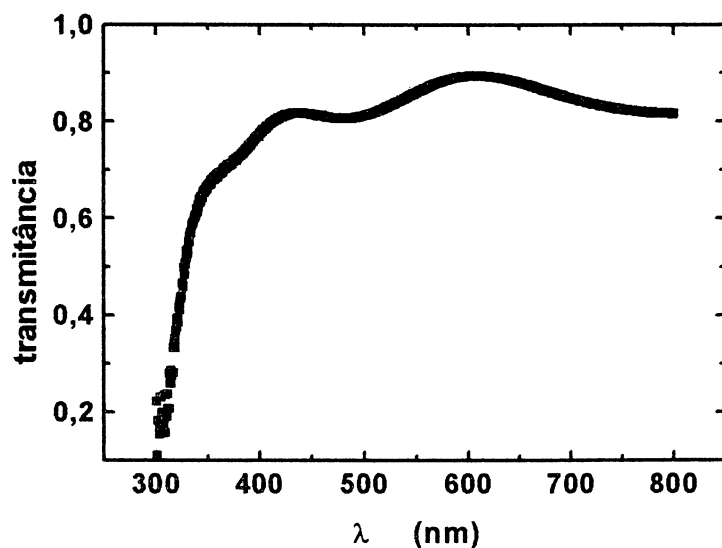


Figura 2.9: Espectro de transmitância de um filme de TO, sendo $d_{TO} = 470 \text{ nm}$.

2.10.2 – Polipirrol

A principal característica do polipirrol (PPy) utilizado neste trabalho, é a dependência da mobilidade efetiva para portadores positivos (μ_{ef}) com a espessura do filme. Para filmes com espessura em torno de 100 nm, sobre TO, obteve-se valores médios de μ_{ef} na ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Para filmes com espessura superior a 250 nm, os valores médios de μ_{ef} foram da ordem de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Na figura 2.10, é mostrada a fórmula estrutural do PPy.

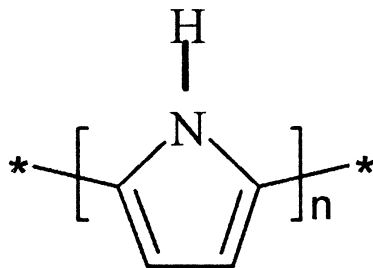


Figura 2.10: Fórmula estrutural do polipirrol.

2.10.3 – Polianilina Sulfonada

Na figura 2.11 e na figura 2.12, são mostrados o espectro de absorção e a fórmula estrutural da polianilina sulfonada (SPAN), respectivamente. Filmes de SPAN, para as espessuras utilizadas neste trabalho, apresentam elevada transmitância na região do visível do espectro e são capazes de produzir contatos ôhmicos, com metais, como Au e Al²⁹, e com o TO³⁰.

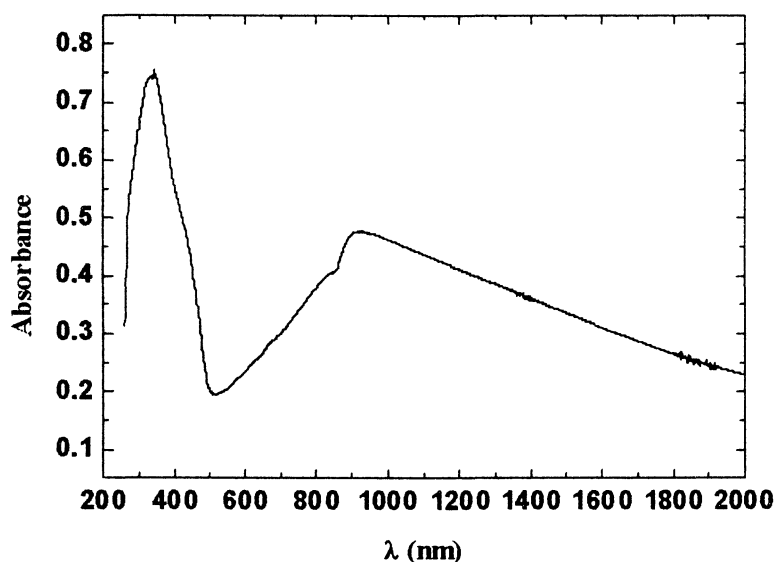


Figura 2.11: Espectro de absorbância da SPAN. (L. S. Roman, R. M. Q. Mello, F. Cunha, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **no prelo** (DOI 10.1007/s 10008-003-0393-9).

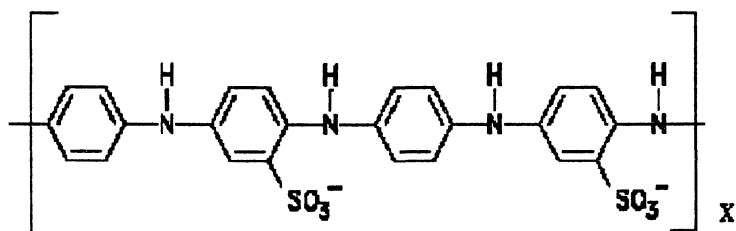


Figura 2.12: Fórmula estrutural da SPAN.

Os filmes de SPAN foram feitos através do método *potenciostático*.

2.10.4 – Poli(3-metiltiofeno)

O poli(3-metiltiofeno) (PMT), além da estabilidade diante de condições ambientes, apresenta uma mobilidade efetiva para portadores positivos na ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ³¹. Na figura 2.13, é mostrada a fórmula estrutural do PMT e seu espectro de absorção, comparado com o espectro de irradiância solar (AM 1,5: quando o Sol está a aproximadamente 60° em relação a linha do horizonte). Comparando-se o espectro de absorção do PMT com o espectro de irradiância solar, pode-se notar que o máximo de absorção do PMT está na região de máxima irradiância solar, o que faz do PMT um material com grande potencial para ser utilizado em células solares.

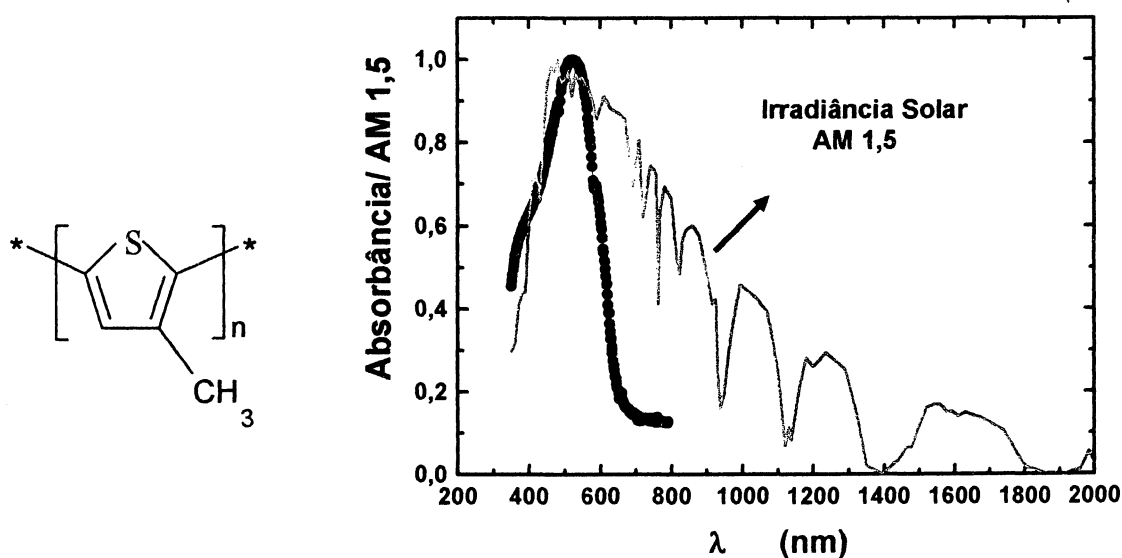


Figura 2.13: Fórmula estrutural do PMT e seu espectro de absorção (linha preta), comparado com o espectro de irradiância solar (linha vermelha). Ambos espectros normalizados.

Foram investigadas, no decorrer no trabalho de doutoramento, as características de outros derivados de tiofeno, sintetizados por métodos eletroquímicos. O poli(3-hexiltiofeno)³² e poli(3-octiltiofeno)³³ não apresentaram valores de mobilidade elétrica para portadores positivos maiores do que os encontrados para o PMT. Além disso, o custo para a

produção de filmes de PMT é mais baixo do que para produção do poli(3-hexiltiofeno) e do poli(3-octiltiofeno). No que se refere aos espectros de absorção, o poli(3-hexiltiofeno) apresenta um espectro de absorção similar ao do PMT enquanto que o poli(3-octiltiofeno) tem seu máximo de absorção deslocado para 450 nm. Por isso, o uso do PMT é mais vantajoso em relação a estes dois politiofenos investigados.

Os filmes PMT foram feitos pelo método galvanostático.

2.11 – Detalhes experimentais da produção dos filmes poliméricos

2.11.1 – Filmes de poli(3-metiltiofeno)

Os filmes de poli(3-metiltiofeno) (PMT) foram galvanostaticamente depositados sobre TO, em uma célula com três eletrodos, sendo o eletrodo de *quasi*-referência um eletrodo Ag/AgCl e o contra-eletrodo um fio de platina. A densidade de corrente aplicada foi de $3,75 \text{ mA.cm}^{-2}$. O eletrólito usado foi uma solução $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de tetrafluorborato de tetrametil amônio Me_4NBF_4 em acetonitrila, contendo uma concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do monômero³¹.

Na sequência, os filmes de PMT são reduzidos (dedopados), usando-se a célula com três eletrodos descrita acima. Foi aplicado um potencial constante de $-0,5\text{V}$ *versus* /Ag/AgCl por 60s. O eletrólito foi uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Me_4NBF_4 .

Medidas de voltametria cíclica foram feitas com a mesma célula com três eletrodos, com os filmes feitos sobre ITO. A velocidade de varredura do potencial foi de 30 mV.s^{-1} . O eletrólito foi uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Me_4NBF_4 em acetonitrila. As medidas foram feitas com um potenciostato MQPG – 01 da Microquímica.

Os filmes foram produzidos por Émerson da Costa Rios.

2.11.2 – Filmes de polipirrol

Os filmes de polipirrol (PPy) foram galvanostaticamente depositados sobre TO e Au, usando-se Ag/AgCl como eletrodo de referência e um fio de platina, como contra-eletrodo. Porém, a densidade de corrente usada foi de $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$. O eletrólito foi uma

solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Me_4NBF_4 em acetonitrila, contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do monômero pirrol³⁴.

Medidas de voltametria cíclica foram feitas com a mesma célula com três eletrodos, com os filmes feitos sobre ITO. A velocidade de varredura do potencial foi de 30 mV.s^{-1} . O eletrólito foi uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Me_4NBF_4 em acetonitrila. As medidas foram feitas com um potenciostato MQPG – 01 da Microquímica.

Os filmes foram feitos por Samira Ayoub.

2.11.3 – Produção de bicamadas PMT/PPy e PPy/PMT

Filmes de PPy foram galvanostaticamente depositados sobre TO ou sobre TO/PMT usando a mesma célula com três eletrodos descrita anteriormente. A densidade de corrente é a mesma do item 2.11.2. No entanto, o eletrólito foi uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Me_4NBF_4 em acetonitrila, contendo o monômero pirrol na mesma concentração do item 2.11.2.

Filmes de PMT foram depositados sobre TO ou sobre TO/PPy de acordo com o descrito no item 2.11.1.

Os filmes foram feitos por Samira Ayoub.

2.11.4 – Produção de bicamadas SPAN/PMT

Filmes de polianilina sulfonada (SPAN) foram potenciostaticamente depositados sobre TO de acordo com o processo descrito por R.M.Q. Mello *et al*³⁵, exceto pelo fato de que o eletrólito foi composto por uma solução aquosa $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido metanílico + $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiClO_4 + $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina + $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ de HClO_4 . O potencial usado para a deposição foi de $1,1 \text{ V}$ por 1000 s . A redução dos filmes de SPAN foi feita aplicando-se um potencial 0 V em relação ao potencial do eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$, durante 180 s .

Filmes de PMT foram galvanostaticamente depositados sobre TO/SPAN aplicando-se uma densidade de corrente constante de $3,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. O eletrólito foi uma solução $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila, contendo o monômero em uma concentração $0,1$

mol.L^{-1} . A redução dos filmes de PMT foi feita pela aplicação de um potencial $-0,2 \text{ V/Ag/AgCl}$ durante 50 segundos.

Os filmes foram feitos Émerson da Costa Rios.

2.12 - Utilização de técnicas eletroquímicas para a determinação do potencial de ionização de polímeros.

Os potenciais de ionização dos polímeros usados neste trabalho foram estimados usando-se técnicas eletroquímicas. Os filmes são eletroquimicamente depositados sobre substratos de ITO e em seguida, são feitas medidas de voltametria cíclica. O potencial, em um voltamograma cíclico, onde se inicia a oxidação do polímero é usado para se estimar o potencial de ionização. A energia da banda proibida é estimada através de gráficos de absorvância ou através da diferença entre os potenciais de redução e oxidação do material^{36, 37}. Tendo-se o valor do potencial de ionização e o valor da banda proibida, pode-se determinar os diagramas de bandas, usados neste trabalho. Esta técnica será descrita com mais detalhes, nos próximos parágrafos.

2.12.1 - Voltamogramas e potencial de ionização

Na figura 2.14, são mostrados os voltamogramas de um filme de PPy e de um filme de PMT.

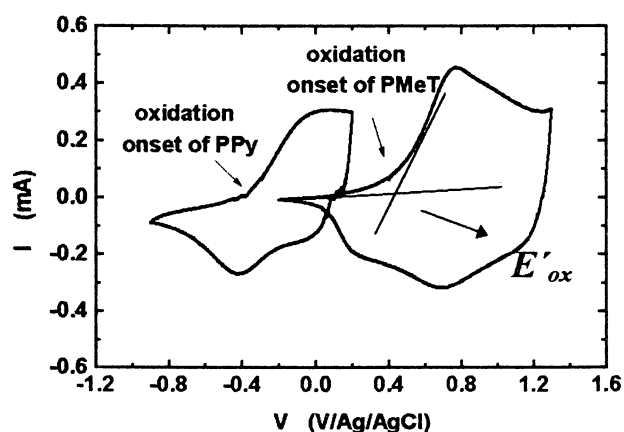


Figura 2.14: Voltamograma do PPy e do PMeT (50 mC.cm^{-2}), sendo a velocidade de varredura do potencial: 20 mV/s . (figura retirada da referência [34]).

À medida que o potencial vai se tornando mais positivo, chega-se a um ponto em que elétrons são retirados do polímero (limiar de oxidação). Este potencial, E_{ox} , pode ser entendido como o valor do topo da banda de valência, isto é, o mínimo valor de energia necessário para se remover um elétron do material. Este valor é estimado pela intersecção das duas retas indicadas na figura 2.14.

Um aspecto importante a ser ressaltado é que no momento em que se inicia a oxidação do polímero, começa a ocorrer a inserção de ânions do eletrólito no polímero. Quando o potencial é invertido tem-se a retirada destes ânions, o que não pode ser confundido com o potencial de redução do polímero. Portanto, o pico observado na figura 2.13, quando a polaridade é invertida, se refere à retirada dos ânions do polímero, e não ao potencial de redução.

Os potenciais de ionização dos polímeros usados neste trabalho foram obtidos pela comparação entre os voltamogramas do polímero investigado com o voltamograma de um polímero do qual se conhece o diagrama de bandas³⁸. O polímero usado como referência foi o poli(3-metiltiofeno) (PMT), cujo o diagrama de bandas é conhecido³⁹.

Entretanto, é necessário ressaltar que um material polimérico é caracterizado por uma distribuição de estados energéticos, e não como uma estrutura de bandas planas, como discutido em capítulos anteriores. Esta distribuição de estados na interface entre o material e o eletrodo é diferente da distribuição de estados no interior do material. Desta forma, pode ocorrer que a diferença entre os potenciais de oxidação não seja igual à diferença entre os valores dos picos de oxidação, observados nos voltamogramas³², refletindo as diferenças entre as distribuições de estados, nas diversas regiões do polímero. Na interface eletrodo/polímero existe uma quantidade maior de estados intermediários no interior da banda proibida do polímero, devido, por exemplo, a presença de defeitos estruturais. Quando da injeção de portadores através desta interface, estes estados intermediários serão os estados preferenciais para o transporte, havendo assim coerência entre os valores de altura de barreira estimados através de medidas elétricas e os estimados através dos diagramas de banda, obtidos pelo método descrito acima. Caso o diagrama de bandas fosse estimado através da diferença dos picos de oxidação, não haveria coerência entre o diagrama de bandas e os valores obtidos através de medidas elétricas, visto que os picos de

oxidação ocorrem em tensões maiores, em que as correntes são maiores e, portanto fortemente determinadas pelas condições de transporte do filme e fenômenos de carga espacial.

2.12.2 – Relação entre o potencial padrão de hidrogênio e o nível de vácuo.

Em um voltamograma, os potenciais são medidos em relação ao potencial eletroquímico do eletrodo de referência. Para se estimar o diagrama de bandas, deve-se estabelecer uma relação entre o potencial do eletrodo de referência e o nível de vácuo, E_{vac} .

O potencial eletroquímico do eletrodo de referência é tomado em relação ao potencial padrão de hidrogênio, E_{pph} . A relação entre o potencial padrão de hidrogênio e o nível de vácuo é dada pela expressão ³⁹ :

$$E_{pph} \approx E_{vac} + 4.6 \quad (2.4)$$

Tomando-se em conta, o potencial do eletrodo de referência, em relação ao potencial padrão de hidrogênio, pode-se escrever:

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{pph} - 0.2 \approx E_{vac} + 4.4 \quad (2.5)$$

O potencial em que se inicia a oxidação, em relação ao vácuo, será dado pela expressão:

$$E_{ox} = E'_{ox} + E_{Ag/AgCl} \approx E'_{ox} + E_{vac} + 4.4 \quad (2.6)$$

Assumindo $E_{vac} \equiv 0$, teremos que

$$PI = eE_{ox} \quad (2.7)$$

Desta forma, usando-se o valor encontrando na expressão 2.7 e estimando-se o valor da banda proibida através do gráfico de absorção, pode-se estimar o diagrama de bandas do material³⁹.

2.13 - Referências

¹ L. S. Roman, Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, I. A. Hümmelgen *J. Mat. Science* **7**, 423 (1996).

-
- ² Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen *Mat. Chem. Phys.* **48**, 263 (1997).
- ³ A.C. Arias (tese, Curitiba, 1997).
- ⁴ D. T. Whithehouse *Handbook os Surface Metrology* (Institute of Physics Publishing, 1994).
- ⁵ B. Bhushan *Principles and Applicatons of Tribology* (John Wiley & Sons, USA , 1999).
- ⁶ S. Roth *One Dimensional Metals* (VCH, 1995).
- ⁷ K. Tanaka, T. Shichiri, S. Wang, T. Yamabe *Synth. Met.* **24**, 203 (1988).
- ⁸ J. Shan, C. Yuan, H. Zhang *Thin Solid Films* **301**, 23 (1997).
- ⁹ K. West, T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, M. A. Careem, S. Skaarup *Synth. Met.* **55-57**, 1412 (1993).
- ¹⁰ D. Schmeißer, A. Bartl, L. Dunsch, H. Naarmann, W. Göpel *Synth. Met.* **93**, 43 (1998).
- ¹¹ J. Unsworth, P. C. Innis, B. A. Lunn, Z. Jin, G. P. Norton *Synth. Met.* **55**, 59 (1992).
- ¹² J. Ouyang, Y. Li *Polymer* **38**, 1971 (1997).
- ¹³ S. Radhakrishnan, D. R. Saini *Synth. Met.* **58**, 243 (1993).
- ¹⁴ M. P. Everson, J. H. Helms *Synth. Met.* **40**, 97 (1991).
- ¹⁵ J. Lukkari, L. Heikkilä, M. Alanko, J. Kankare *Synth. Met.* **55-57**, 1311 (1993).
- ¹⁶ J. Kankare, V. Vuorinen, M. Alanko, J. Lukkari *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 241 (1993).
- ¹⁷ P. A. Christensen, A. Hamnett *Electroch. Acta* **36**, 1263 (1991).
- ¹⁸ J. Kankare, J. Lukkari *Synth. Met.* **55-57**, 1305 (1993).
- ¹⁹ J. Lukkari, M. Alanko, L. Heikkilä, R. Laiho, J. Kankare *Chem. Mater.* **5**, 289 (1993).
- ²⁰ M. P. Everson, J. H. Helms *Synth. Met.* **40**, 97 (1991).
- ²¹ H. Masuda, S. Tanaka, K. Kaeriyama *Synth. Met.* **31**, 29 (1989).
- ²² R. Yang, D. F. Evans, L. Christensen, W. A. Hendrickson *J. Phys. Chem.* **94**, 6117 (1990).
- ²³ J. Lukkari, M. Alanko, V. Pitkänen, K. Kleemola, J. Kankare *J. Phys. Chem.* **98**, 8525 (1994).
- ²⁴ E. Pigois-Landureau, Y. F. Nicolau, M. Delamar *Synth. Met.* **72**, 111 (1995).
- ²⁵ L. Micaroni, D. Dini, F. Decker, M. A. De Paoli *J. Solid State Electrochem.* **3**, 352 (1999).

-
- ²⁶ A. K. Bakhshi *J. Molec. Struct.* **209**, 193 (1990).
- ²⁷ Kaniowski, S. Nizioł, J. Sanetra, M. Trznadel, A. Pron *Synth. Met.* **94**, 111 (1998).
- ²⁸ K. Kaneto *Thin Solid Films* **393**, 249 (2001).
- ²⁹ R. M. Q. Mello, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **5**, 546 (2001).
- ³⁰ L. S. Roman, R. M. Q. Mello, F. Cunha, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **no prelo** (DOI 10.1007/s 10008-003-0393-9).
- ³¹ R. Valaski, A. F. Bozza, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **4**, 390 (2000).
- ³² R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *J. Appl. Phys.* **92**, 2035 (2002).
- ³³ R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *Braz. J. Phys.* **33**, 392 (2003).
- ³⁴ R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *Thin Solid Films* **388**, 171 (2001).
- ³⁵ R. M. Q. Mello, I. A. Hümmelgen *J. Solid. State Electrochem* **5**, 546, (2001).
- ³⁶ H. Eckhardt, L. W. Shacklneye, K. Y. Jen, R. L. Elsenbaumer *J. Chem. Phys.* **91**, 1303 (1989).
- ³⁷ S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2453 (1998).
- ³⁸ L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen *J. Solid. State Electrochem.* **7**, 55 (2002).
- ³⁹ L. Micaroni (tese, Unicamp, Campinas, 1997).

CAPÍTULO 3

Caracterização dos filmes de polipirrol

3.1 – Introdução

Filmes de PPy foram galvanostaticamente depositados sobre Au e TO, conforme os processos descritos no apêndice B. As características elétricas destes filmes se mostraram dependentes tanto da espessura, como também dos eletrodos usados nos dispositivos^{1,2}.

Do ponto de vista morfológico, os filmes de PPy analisados se mostraram bastante rugosos. Filmes de PPy eletropolimerizados sobre TO e Au apresentaram uma rugosidade (R_a) em torno de 45% e 20% da espessura, respectivamente.

3.2 – Morfologia dos filmes de PPy

Na tabela 3.1, são mostrados os valores de espessura e rugosidade para os filmes de PPy eletrodepositados sobre TO e na tabela 3.2, os valores de espessura e rugosidade de filmes de PPy eletrodepositados sobre Au, em função da densidade de carga usada na eletrodeposição.

Tabela 3.1: Espessuras e rugosidade de filmes de PPy sobre TO, em função da densidade de carga usada na eletrodeposição.

Q (mC.cm ⁻²)	d (nm)	R _a (nm)
25	$(10 \pm 1) \times 10^1$	$(5 \pm 1) \times 10^1$
35	$(12 \pm 2) \times 10^1$	$(5 \pm 1) \times 10^1$
50	$(25 \pm 2) \times 10^1$	$(11 \pm 2) \times 10^1$
75	$(36 \pm 2) \times 10^1$	$(16 \pm 2) \times 10^1$
100	$(49 \pm 1) \times 10^1$	$(22 \pm 2) \times 10^1$

Tabela 3.2: Espessura e rugosidade de filmes de PPy sobre Au, em função da densidade de carga usada na eletrodeposição.

Q (mC.cm ⁻²)	d (nm)	R _a (nm)
25	$(20 \pm 1) \times 10^1$	$(3 \pm 1) \times 10^1$
35	$(24 \pm 1) \times 10^1$	$(4 \pm 1) \times 10^1$
50	$(26 \pm 1) \times 10^1$	$(5 \pm 1) \times 10^1$
75	$(28 \pm 2) \times 10^1$	$(6 \pm 1) \times 10^1$
100	$(29 \pm 1) \times 10^1$	$(6 \pm 1) \times 10^1$

Na figura 3.1, são mostradas micrografias de microscopia eletrônica de varredura para filmes de PPy eletrodepositados sobre TO e Au. A espessura dos filmes de PPy é de aproximadamente 250 nm, em ambos os casos. Pode-se notar a influência do substrato nas características morfológicas do PPy. Filmes de PPy depositados sobre TO, que é um substrato mais rugoso do que o Au, tendem a apresentar uma superfície semelhante a cordilheiras (as partes claras da micrografia são as cristas destas cordilheiras), enquanto que a superfície dos filmes de PPy depositados sobre Au tendem a apresentar uma estrutura granular.

Na figura 3.2, são mostradas micrografias de microscopia eletrônica de varredura para filmes de PPy, com diferentes espessuras, eletrodepositados sobre TO. À medida que a espessura do filme de PPy aumenta, sua superfície passa de uma estrutura granular para uma estrutura semelhante às cordilheiras. Na micrografia (b), os pontos claros são grânulos com diâmetros maiores do que aqueles presentes na micrografia (a), enquanto que na micrografia (c), as regiões mais claras são as cristas desta estrutura semelhante a cordilheiras.

3.3 – Caracterização elétrica de filmes de PPy

A caracterização elétrica de filmes de PPy eletrodepositados sobre TO e Au, foi dividida em duas partes. Primeiramente, serão apresentados os resultados para os filmes

mais espessos (espessuras superiores a 200 nm) e na sequência, os resultados obtidos para filmes mais finos.

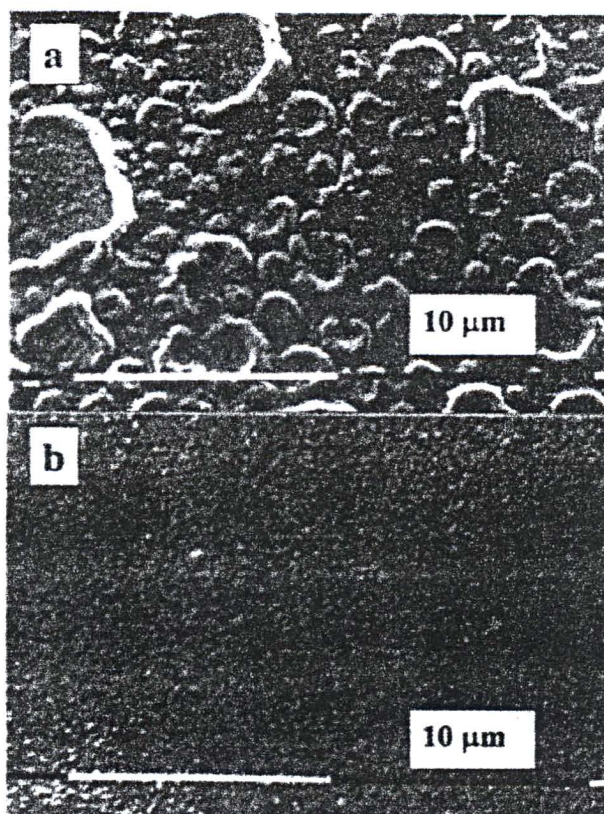


Figura 3.1: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para filmes de PPy depositados sobre (a) TO e sobre (b) Au. A espessura para ambos os filmes é a de 250 nm. A tensão de operação do microscópio foi de 10 kV. (as medidas de microscopia eletrônica de varredura foram feitas pela professora Liliana Micaroni).

3.3.1 – Caracterização elétrica de filmes espessos de PPy

Na figura 3.3 é mostrado a curva $I(V)$ característica, em escala logarítmica, para dispositivos TO/PPy/Al, com o PPy tendo espessuras superiores a 200 nm.

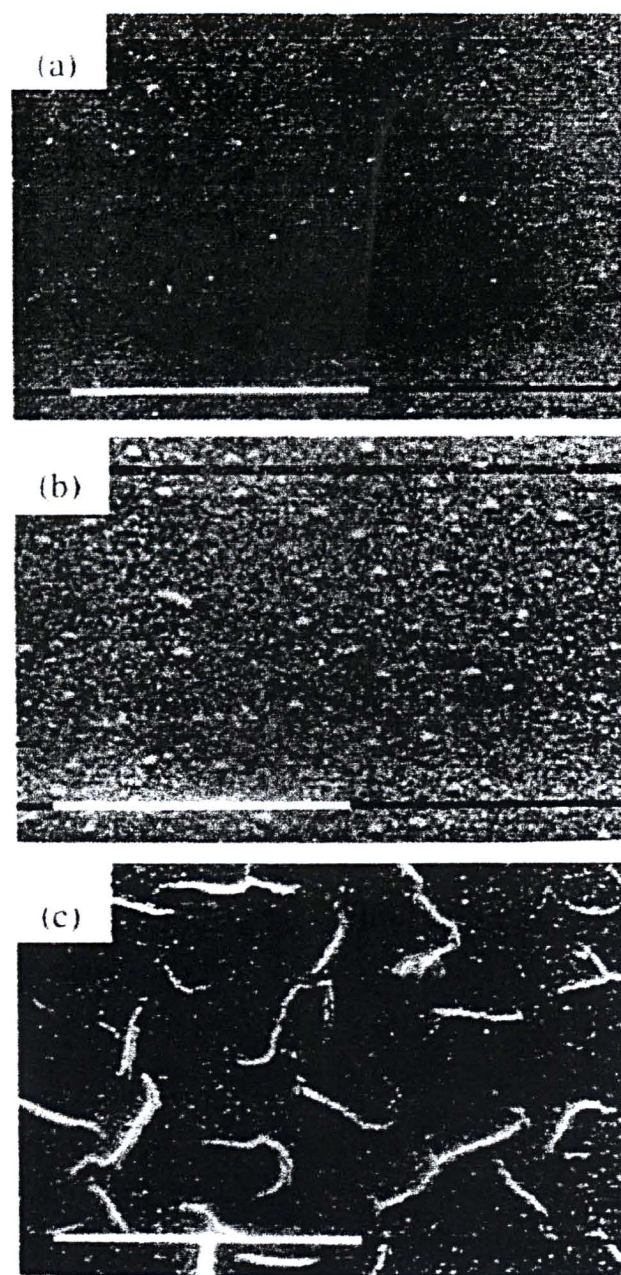


Figura 3.2: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura para filmes de PPY depositados sobre TO com espessuras de: (a) 100nm, (b) 130 nm, (c) 150 nm. A tensão de operação foi de 10 kV. Barra de calibração: 10 μ m. (As medidas de espectroscopia eletrônica de varredura foram feitas pela professora Liliana Micaroni).

A região *a* apresenta comportamento ôhmico, isto é, a relação entre corrente e tensão é dada pela lei de Ohm:

$$j = qp\mu_{ef} \frac{V}{d} = \sigma \frac{V}{d} \quad 3.1$$

onde q é a carga elementar, p a densidade de portadores livres, μ_{ef} a mobilidade efetiva para portadores de carga, d a espessura dos filmes, V a voltagem aplicada e σ a condutividade.

Na região b têm-se uma relação quadrática entre corrente e tensão, $\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log V}\right) \approx 2$.

Inserido nesta figura, está a variação da corrente com a espessura, também em escala logarítmica, a uma tensão constante de $V = 0,8$ V. Neste caso, obteve-se $\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log d} \approx -3\right)$.

Estas duas relações indicam que o regime nesta região é de corrente limitada por carga espacial, conforme o modelo teórico apresentado na introdução deste trabalho.

Na figura 3.4 é mostrada a curva $I(V)$ característica para dispositivos Au/PPy/Ni. Estes dispositivos apresentaram comportamento ôhmico para todas as espessuras de PPy usadas.

Dispositivos Au/PPy/Al, com espessuras de PPy superiores a 250nm, e dispositivos TO/PPy/Ni, com espessuras de PPy superiores a 350 nm, apresentaram comportamento semelhante ao mostrado na figura 3.3. Isto é, apresentaram corrente limitada por carga espacial.

3.3.1.1 – Estimativas de valores de mobilidade e condutividade

A estimativa dos valores de condutividade do PPy foi através dos gráficos $I(V)$. Os valores obtidos pelo ajuste linear das regiões onde se obteve $\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \approx 1$ foram ajustadas com a equação 3.1. Da mesma forma, estimou-se a mobilidade efetiva, ajustando-se as regiões onde se obteve $\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \approx 2$, com a equação 1.7. Em dispositivos em que não se obteve regiões com $\frac{\partial \log I}{\partial \log V} \approx 2$, como em dispositivos Au/PPy/Ni, não foi possível se estimar a mobilidade efetiva.

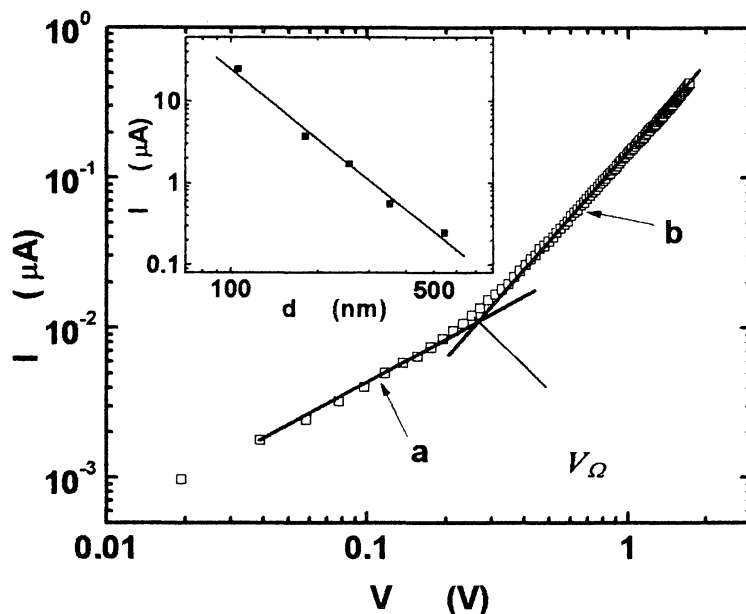


Figura 3.3: $I(V)$ para um dispositivo TO/PPy/Al, sendo a espessura do PPy aproximadamente 350 nm e o TO negativamente polarizado. Inserido $I(d)$ para dispositivos TO/PPy/Al, sendo a tensão constante e igual a 0,8 V. As linhas contínuas indicam o ajuste linear e os quadrados, os valores obtidos experimentalmente. V_{Ω} é tensão de transição entre o regime ôhmico e o regime de corrente limitada por carga espacial. (Figura extraída da referência [1]).

Os valores de condutividade (σ) são mostrados na tabela 3.3. Percebe-se que a condutividade dos filmes de PPy é influenciada pelos eletrodos usados nos dispositivos.

Na tabela 3.4, são mostrados os valores de mobilidade elétrica efetiva para os portadores de carga (μ_{ef}) em filmes de PPy. Estes valores de mobilidade efetiva foram estimados através da expressão 1.7. Usando-se a relação 1.10, pode-se estimar a também densidade de portadores livres de carga (p). A densidade de portadores livres ficou na ordem de 10^{14} cm^{-3} para os dispositivos em questão.

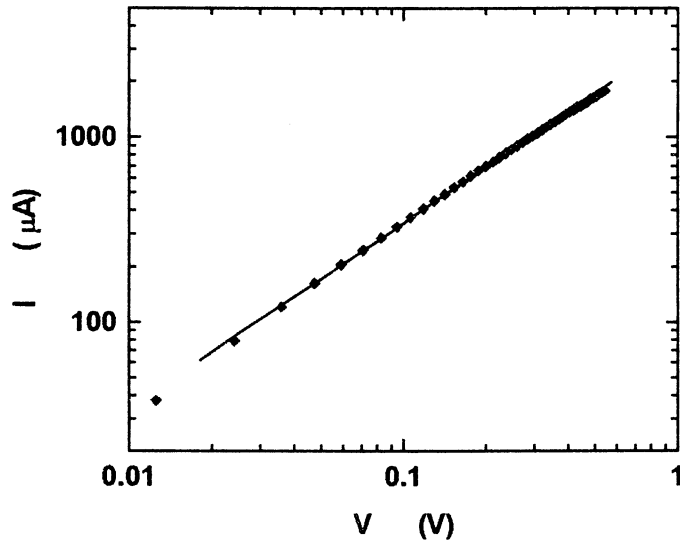


Figura 3.4: $I(V)$ para um dispositivo Au/PPy/Ni, sendo a espessura do PPy 180 nm e Au negativamente polarizado. A linha continua é o ajuste linear e os quadrados, os valores obtidos experimentalmente. (Figura extraída da referência [1]).

Tabela 3.3: Condutividade elétrica do PPy em diferentes dispositivos

dispositivo	σ (S.cm ⁻¹)
Au/PPy/Ni	$(5 \pm 2) \times 10^{-6}$
Au/PPy/Al	$(4 \pm 1) \times 10^{-14}$
TO/PPy/Ni	$(1 \pm 0,2) \times 10^{-15}$
TO/PPy/Al	$(4 \pm 1) \times 10^{-15}$

Tabela 3.4: Mobilidade elétrica do PPy em diferentes dispositivos.

dispositivo	μ_{ef} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Au/PPy/Al	$(3 \pm 1) \times 10^{-10}$
TO/PPy/Ni	$(1 \pm 0,5) \times 10^{-10}$
TO/PPy/Al	$(8 \pm 1) \times 10^{-10}$

3.3.1.2 – Caracterização ótica e eletroquímica de filmes espessos de PPy

Além da caracterização elétrica de dispositivos foi feita também a investigação das características de filmes de PPy através de métodos eletroquímicos. Estes métodos estão descritos na secção 2.12. Esta caracterização foi feita pela professora Liliana Micaroni, no Departamento de Química da UFPR.

Na figura 3.5, é mostrado o voltamograma do PMT e do PPy. Através destes voltamogramas estimou-se o potencial de ionização do polímero.

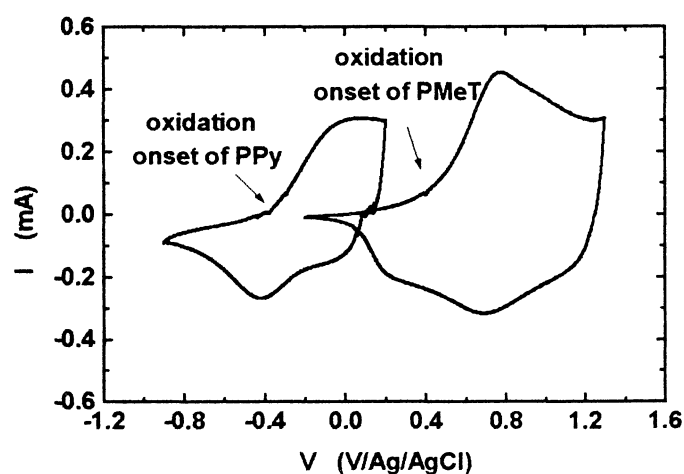


Figura 3.5: voltamograma cíclico do PPy e do PMT, preparados sobre ITO, com uma densidade de carga de $50 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. (Figura extraída da referência [1]).

Na figura 3.6, é mostrado o espectro de absorção do PPy. O PPy foi depositado galvanostaticamente sobre TO, com uma densidade de carga de 75 mC.cm^{-2} . Através do espectro de absorção, estimou-se o valor da banda proibida do PPy.

Tendo-se estimado o valor do potencial de ionização e o valor da banda proibida do PPy, pode-se determinar o diagrama de bandas do PPy, apresentando na figura 3.7.

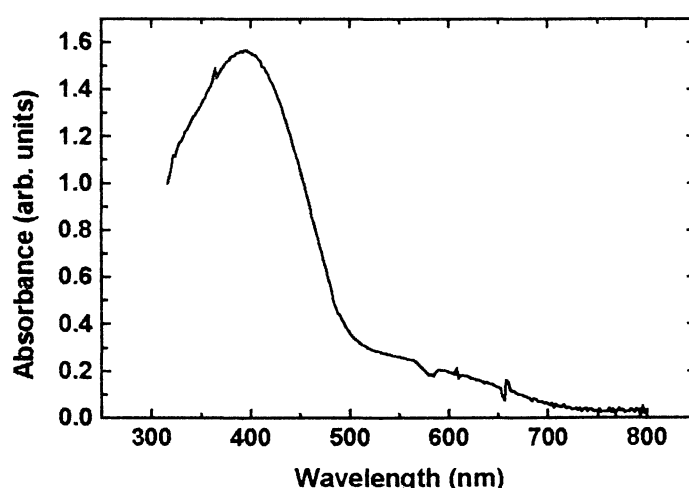


Figura 3.6: Espectro de absorção do PPy, preparado sobre TO, sendo a espessura do PPy 360 nm. (Figura extraída da referência [1]).

3.3.2 – Caracterização dos filmes mais finos de PPy

Na figura 3.8, é mostrado as curvas $I(V)$, em escala logarítmica, para dois dispositivos TO/PPy/Ni, com duas espessuras diferentes de PPy. Note-se que a relação entre corrente e tensão vai mudando como o aumento da espessura. Esta alteração é indicada pela mudança no valor do coeficiente angular do ajuste linear (linha escura).

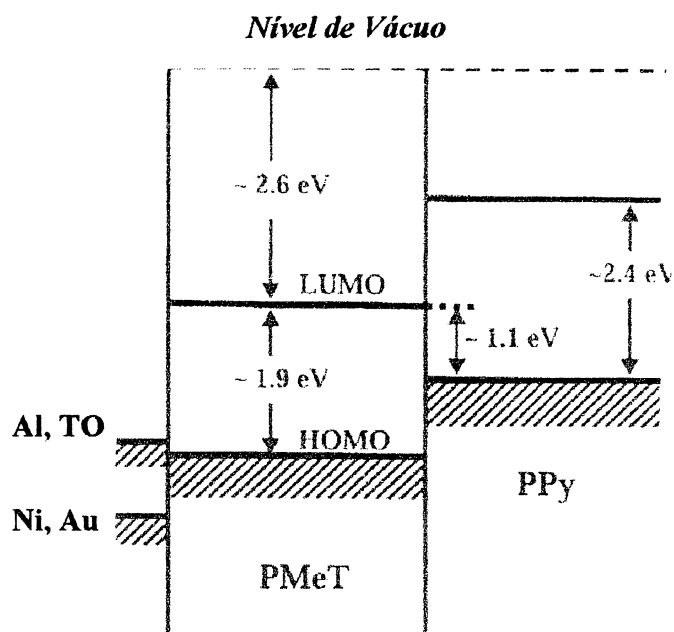


Figura 3.7: Diagrama de energia mostrando o PMeT e o PPy, bem como os eletrodos usados neste trabalho, antes de se fazer o contato entre os materiais. (Figura extraída da referência [1]).

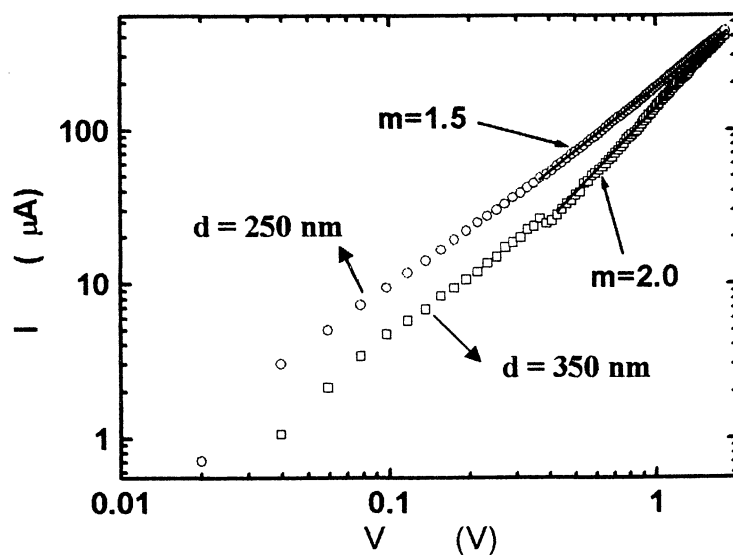


Figura 3.8: Curvas $I(V)$ para dispositivos TO/PPy/Ni, com diferentes espessuras, sendo Ni polarizado positivamente. (Figura extraída da referência [1]).

Na figura 3.9, é mostrada a variação do coeficiente angular do ajuste linear com a espessura, para dispositivos Au/PPy/Al e TO/PPy/Ni. Nesta figura, m é definido por $m \equiv \frac{\partial \log I}{\partial \log V}$. A região dos gráficos $I(V)$, de onde foram extraídos os valores de m são as regiões onde a relação entre corrente e tensão não é mais ôhmica, como indicado na figura 3.8.

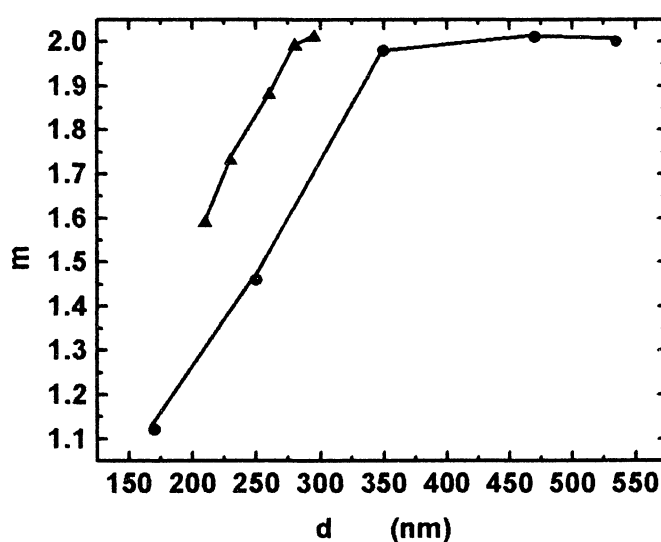


Figura 3.9: Variação da relação entre corrente e tensão, com a espessura, para dispositivos TO/PPy/Ni e Au/PPy/Al, excluindo-se a parte ôhmica. $m \equiv \frac{\partial \log I}{\partial \log V}$, com Ni e Al positivamente polarizados. (● :TO/PPy/Ni; ▲: Au/PPy/Al). (Figura extraída da referência [1]).

A variação de m com a espessura, indica que o comportamento eletrônico de dispositivos tendo PPy como camada ativa, é dependente da espessura. Desta forma, foi feita a caracterização elétrica de dispositivos com espessuras de PPy inferiores a 200 nm.

Na figura 3.10, é mostrado o gráfico $I(V)$, na forma $\ln(J/V) \times V^{1/2}$, de um dispositivo TO/PPy/Al ($d_{PPy} = 100$ nm), com TO positivamente polarizado. Inserida está a variação da

corrente elétrica com a temperatura, para o mesmo dispositivo, a uma tensão constante de 0,5 V.

Na figura 3.11, é mostrada a variação da densidade de corrente com a espessura, a temperatura e voltagem constantes. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e a voltagem constante foi igual a 0,5 V.

O comportamento linear apresentando nas figuras 3.10 e 3.11 é coerente com o modelo de injeção terminônica para semicondutores com baixa mobilidade, apresentado na seção 1.3.1, equação 1.6.

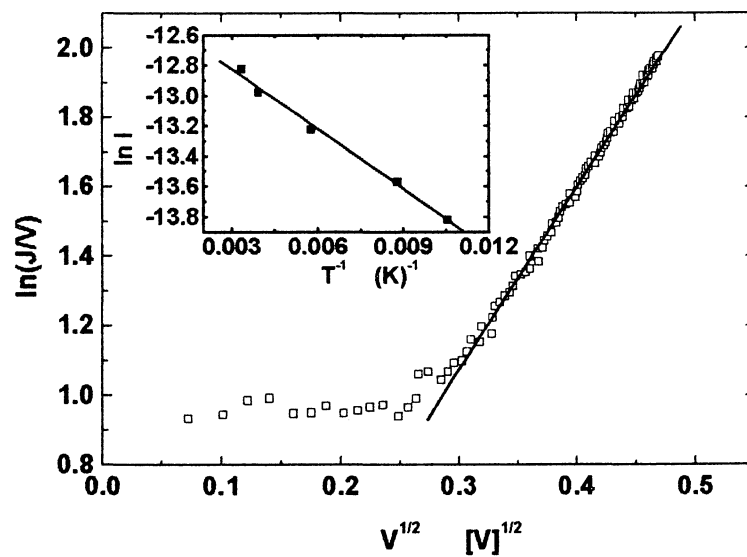


Figura 3.10: $I(V)$ de um dispositivo TO/PPy/Al, na forma $\ln(J/V) \times V^{1/2}$. A espessura do PPy foi de 100 nm, com TO positivamente polarizado. Inserida está a variação da corrente com a temperatura, a uma voltagem constante de 0,5 V. As linhas escuras indicam o ajuste linear. (Figura extraída da referência [2]).

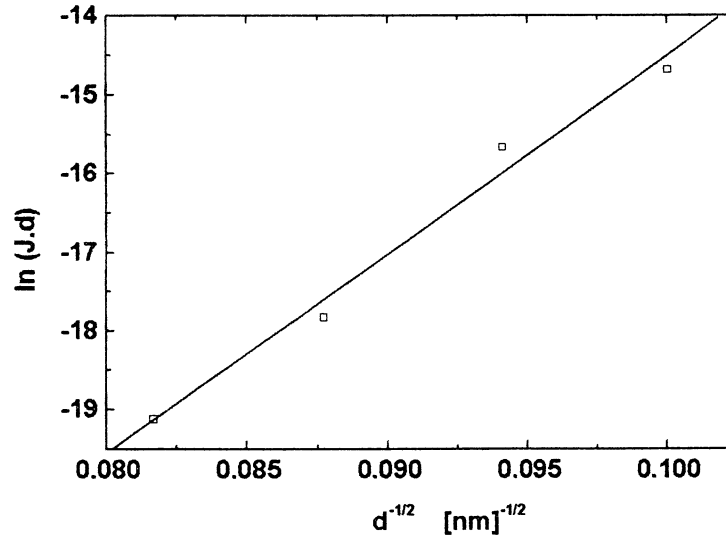


Figura 3.11: Dependência entre densidade de corrente e espessura para dispositivos TO/PPy/Al. TO positivamente polarizado, temperatura ambiente e uma voltagem constante de 0,5V. (Figura extraída da referência [2]).

Na figura 3.12, são mostrados os gráficos $\ln(J/V) \times V^{1/2}$ para um dispositivo TO/PPy/Ni ($d_{PPy} = 150 \text{ nm}$), e para um dispositivo Au/PPy/Al ($d_{PPy} = 180 \text{ nm}$).

Na figura 3.13, é mostrado o gráfico $\ln(J.d) \times d^{1/2}$ para dispositivos TO/PPy/Ni, à temperatura ambiente e voltagem constante de 0,5 V. Inserido o gráfico $\ln I \times T^{-1}$ para um dispositivo TO/PPy/Ni ($d_{PPy} = 150 \text{ nm}$). Dispositivos Au/PPy/Al, tiveram comportamento semelhante ao mostrado na figura 3.13.

O comportamento linear indicado nas figuras 3.12 e 3.13 são indicativos de injeção termiônica. Note-se além disso, que na figura 3.12, as curvas tendem para um valor de saturação, o que não ocorre na figura 3.10. Isto indica que quando a espessura aumenta existe uma alteração no comportamento eletrônico do dispositivo.

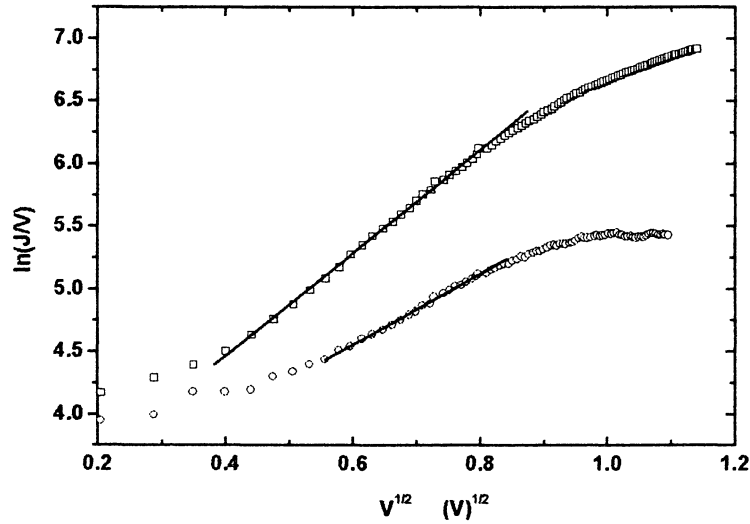


Figura 3.12: Gráfico $\ln(J.d) \times d^{-1/2}$ para um dispositivo TO/PPy/Ni (M) com Ni positivamente polarizado e com 150 nm de PPy, e para um dispositivo Au/PPy/Al (–) com Al positivamente polarizado e com 180 nm de PPy. As linhas indicam o ajuste linear. (Figura extraída da referência [2]).

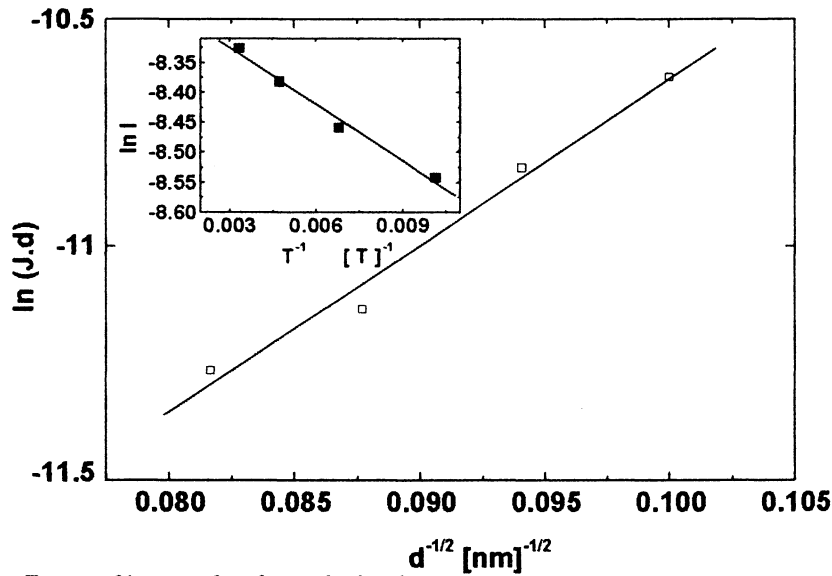


Figura 3.13: Dependência da densidade de corrente com a espessura para dispositivos TO/PPy/Ni, na forma $\ln(J.d) \times d^{-1/2}$, à temperatura ambiente e a voltagem constante de 0,5 V. Inserido a dependência entre corrente e temperatura para um dispositivo TO/PPy/Ni, com 150 nm de PPy. Em ambos os casos Ni positivamente polarizado. (Figura extraída da referência [2]).

Usando-se o modelo de injeção termiônica pode-se estimar a altura de barreira de potencial nas interfaces e a mobilidade de portadores de carga.

A altura da barreira de potencial na interface metal/polímero, ϕ , pode ser estimada do ajuste linear dos gráficos $\ln I \times T^{-1}$. Da equação 1.5, considerando-se V e d constantes, demonstra-se que:

$$\left[\frac{\partial \ln I}{\partial T^{-1}} \right]_{v=const.} = \frac{\beta d^{-1/2} V^{1/2} - \phi}{k} \quad 3.2$$

A constante β é estimada do ajuste linear do gráfico $\ln(J.d) \times d^{1/2}$, onde temos que:

$$\left[\frac{\partial \ln J.d}{\partial d^{-1/2}} \right]_{v=const.} = \frac{\beta V^{1/2}}{kT} \quad 3.3$$

Desta maneira, a altura de barreira de potencial para a interface Ni/PPy foi estimada em 0,1 eV. Nas interfaces TO/PPy e Al/PPy a altura de barreira de potencial foi estimada em 0,18 eV.

A mobilidade efetiva para portadores positivos foi estimada através do coeficiente linear do ajuste linear dos gráficos $\ln(J/V) \times V^{1/2}$. Da equação 1.5, considerando-se T e d constantes, demonstra-se que o coeficiente linear, B é dado pela expressão:

$$B = \ln\left(\frac{qN_v\mu}{d}\right) - \frac{\phi}{kT} \quad 3.4$$

onde $N_v = 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

O valor estimado para a mobilidade de portadores positivos, à temperatura ambiente, foi de $(1 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor é quatro ordens de grandezas maior do que o estimado para filmes mais espessos, como o mostrado nos parágrafos anteriores.

3.4 – Discussão

Em semicondutores inorgânicos, via de regra, os átomos estão organizados em redes cristalinas, de tal modo que o acoplamento entre átomos vizinhos é bastante forte. Desta forma, portadores de carga, criados ou injetados neste material, serão fortemente delocalizados. Em semicondutores orgânicos, entretanto, a situação é inversa. Em filmes poliméricos o ordenamento é inferior àquela apresentada por semicondutores inorgânicos, de tal forma que o processo de condução de portadores é feito por tunelamento entre sítios localizados. Quando um portador de carga tunela de um sítio para outro, ocorre uma reorganização dos estados energéticos dos sítios, acompanhada de deformações locais no filme e conseqüentemente emissão de fônons. Desta forma, o transporte de portadores é caracterizado por tunelamento quântico assistido por fônons^{4, 5}. A taxa de tunelamento entre sítios é caracterizada por uma energia ativação, que é a diferença de energia entre sítios, que pode ser influenciada pela presença de defeitos estruturais, pela distância entre cadeias ou pela presença de impurezas⁴. A energia de ativação é também influenciada pela aplicação de campo elétrico externo, fazendo com que, em muitos casos, a mobilidade de portadores apresente dependência com o campo elétrico aplicado^{4, 5, 6, 7, 8}.

As interfaces entre eletrodos e filmes poliméricos desempenham papel fundamental na eficiência de dispositivos optoeletrônicos orgânicos. A ocorrência de reações químicas entre o substrato e o polímero^{9, 10}, a influência de vapor de água, quando o experimento é feito em condições ambientes¹¹, a presença de camadas de óxido entre o eletrodo e o polímero, a presença de dipolos, devido à reorganização de cargas na interface^{12, 13} e a variação de temperatura¹⁴ são alguns dos fatores que alteram a altura de barreira para injeção de portadores numa interface eletrodo/polímero. A presença de dipolos e de camadas de óxido na interface fazem com que o alinhamento dos níveis de vácuo numa interface eletrodo/polímero não ocorra^{12, 13}. A diferença entre os níveis de vácuo do eletrodo e do polímero cria um campo elétrico que altera a altura de barreira de potencial na interface.

A fim de se aumentar a condutividade de filmes poliméricos usam-se processos de dopagem, isto é, inserção de íons na camada polimérica. O dopante funciona como uma

ponte entre cadeias poliméricas^{15, 16}, aumentando a condutividade do material, visto que o transporte de portadores de carga entre cadeias é mais difícil do que o transporte dentro de uma mesma cadeia. A superposição de orbitais entre duas cadeias vizinhas é menos acentuada do que a superposição de orbitais numa mesma cadeia¹⁰. A presença de dopantes no filme polimérico diminui a energia de ativação necessária para o tunelamento de portadores de carga entre sítios, pela criação de novos estados energéticos intermediários entre os sítios^{17, 18}.

A dopagem dos filmes usados neste trabalho foi feita através do método eletroquímico. No momento em que é depositado sobre o substrato (através do método eletroquímico) o filme polimérico está no estado oxidado, isto é, apresenta excesso de carga positiva. O balanceamento de cargas é feito pela inserção de íons presentes na solução da célula eletroquímica, que funcionam como dopantes.

Pelo exposto nos parágrafos anteriores fica patente que a utilização de diagramas de bandas para polímeros deve ser vista como uma aproximação, afim de se dar uma interpretação à certos resultados e mesmo para prever o comportamento de certos dispositivos. Como a morfologia dos semicondutores orgânicos está muito mais próxima do amorfo do que do cristalino, próprio dos semicondutores inorgânicos, e como existem fenômenos de interface bastante acentuados, a maneira mais coerente de se representar um semicondutor orgânico é através de uma distribuição gaussiana de estados, ao invés de bandas bem definidas^{19, 20, 21}, como foi discutido na seção 1.1.

A estimativa de diagrama de bandas para polímeros através de métodos eletroquímicos, foi proposto por H. Eckhardt *et al*²². Através de voltamogramas cíclicos pode-se determinar o potencial de oxidação e redução do polímero. O potencial onde a oxidação se inicia é a estimativa do valor do topo da banda de valência e o potencial onde a redução se inicia é a estimativa do valor do fundo da banda de condução. A diferença entre estes valores fornece o valor da banda proibida, valor este que se mostra coerente com o valor obtido através de espectros de absorção dos materiais usados²². Para os filmes de PPy, usados neste trabalho, foi somente possível se estimar o potencial de ionização, através de voltametria cíclica. O valor da banda proibida foi estimado através do espectro de absorção. Tendo-se o potencial de ionização e o valor da banda proibida, estimou-se a

afinidade eletrônica, completando-se assim a estimativa do diagrama de bandas. A estimativa do valor da banda proibida foi feita através do limiar de absorção do polímero, ao invés de usar o ponto de máxima absorção. Devido aos efeitos de desordem, polímeros possuem uma região de máxima absorção bastante ampla, sendo difícil determinar o ponto exato onde a absorção começa a ocorrer. Deste modo, opta-se por se estimar o valor da banda proibida através do limiar de absorção, isto é, através do ponto onde a reta que tangencia o espectro de absorção, a partir do início da absorção, intercepta o eixo das abscissas. Este ponto de intersecção é a estimativa do valor da banda proibida.

Como foi discutido anteriormente, interfaces eletrodo/polímero são caracterizadas por vários fenômenos, que tendem a aumentar a altura de barreira de potencial para a injeção ou extração de cargas de um dispositivo. Assim sendo, torna-se bastante interessante o fato de se observar comportamento ôhmico em dispositivos tendo polímeros como camada ativa, haja vista que o comportamento ôhmico em uma interface é sinal da não existência de uma barreira de potencial nesta interface, de tal modo que a relação entre corrente elétrica e voltagem seja linear. Contatos ôhmicos geralmente são obtidos sob condições de ultra-vácuo^{23, 24}, que não são as condições usadas neste trabalho para a feitura de dispositivos. Pelo diagrama de bandas apresentado na figura 3.7, nota-se que as funções trabalho dos eletrodos usados estão abaixo no topo da banda de valência. Deste modo, portadores positivos de carga, não encontrariam barreira de potencial a ser vencida quando da sua injeção ou extração do filme polimérico, havendo, portanto, coerência entre o comportamento eletrônico observado e as previsões oriundas do diagrama de bandas contínuas. No entanto, dispositivos com d_{PPy} na ordem de 100 nm apresentaram comportamento não coerente com este diagrama. Deste modo, uma discussão mais aprofundada se faz necessária, tendo por base o conceito de uma distribuição gaussiana de estados, como discutido anteriormente.

M. Koehler *et al*²⁵, têm ressaltado a influência da difusão de portadores de carga, no comportamento de uma interface eletrodo/filme orgânico, na qual a densidade de armadilhas de carga, no filme orgânico, é reduzida. A difusão de portadores, que pode ocorrer mesmo num regime de baixas tensões aplicadas, ou até mesmo sem tensão aplicada, faz com que as armadilhas de carga sejam preenchidas, fazendo com que os portadores de carga injetados posteriormente tenham uma menor probabilidade de serem retidos. Como a

densidade de armadilhas de carga vazias é reduzida, o campo gerado pelas cargas retidas nestas armadilhas, que tende a dificultar a injeção de novos portadores, gerando um regime em que a relação entre a densidade de corrente e a tensão não seja linear, é negligenciável. Deste modo, a relação entre a densidade de corrente e a tensão aplicada é linear (comportamento ôhmico), até o momento em que a densidade de portadores de carga acumulados no interior do filme polimérico atingir um valor limite. A partir deste valor limite, o campo gerado por estes portadores de carga acumulados começa a dificultar a injeção de novos portadores, fazendo com que a relação linear entre densidade de corrente e tensão deixe de acontecer. Este comportamento pode ser observado em dispositivos TO/PPy/Al, com d_{PPy} superiores a 350 nm. Nestes dispositivos, as funções trabalho dos eletrodos estão na região próxima à extremidade da distribuição gaussiana de estados do PPy, onde a densidade de estados intermediários é reduzida. Estes estados intermediários serão preenchidos pela difusão de portadores de carga na interface, ocorrendo comportamento ôhmico até o momento em que o campo gerado pelo acúmulo de portadores de carga no interior do PPy, altere a relação entre a densidade de corrente e a tensão aplicada, como discutido anteriormente.

O comportamento ôhmico em um dispositivo indica que a densidade de portadores de carga livres, no interior da camada ativa, é muito maior do que a densidade de portadores de carga injetados através dos eletrodos²⁵. Dispositivos Au/PPy/Ni, apresentaram comportamento ôhmico para todas as espessuras do PPy, visto que as funções trabalho dos eletrodos estão na região central da distribuição gaussiana de estados do PPy, região preferencial para o transporte de portadores de carga, como discutido na seção 1.1. O acúmulo de cargas no interior do PPy será menor do que em dispositivos TO/PPy/Al, por exemplo. O campo oriundo do acúmulo de portadores de cargas do interior do PPy, em dispositivos Au/PPy/Ni, não será suficiente para inibir a injeção de novos portadores, fazendo com que o comportamento ôhmico permaneça, mesmo a tensões mais elevadas.

V. C. Nguyen *et al*²⁶ observaram comportamento ôhmico em dispositivos Pt/PPy/Pt, em que o PPy foi eletroquimicamente depositado, resultado coerente com o que foi observado neste trabalho em dispositivos Au/PPy/Ni. Entretanto, em dispositivos Au/PPy/Ni, não foi observado comportamento ôhmico na interface Au/PPy, sendo que a assimetria (fator de retificação), nos gráficos $I(V)$ se mostrou dependente do tipo de

dopante do PPy. A discrepância entre o comportamento da interface Au/PPy na contribuição de V. C. Nguyen *et al*²⁶ e o comportamento ôhmico encontrado no presente trabalho, pode ser influência do tipo de dopante.

Dispositivos Au/PPy/Al e TO/PPy/Ni, apresentam regime de corrente limitada por carga espacial, somente para espessuras superiores a 250 nm e 350 nm, respectivamente. Para espessuras inferiores a 350 nm, para dispositivos TO/PPy/Ni, e inferiores a 250 nm, para dispositivos Au/PPy/Al, a relação entre a densidade de corrente e a tensão é dada por $J \propto V^\beta$, sendo $1 < \beta < 2$. Estes valores de β são indicativos de injeção termiônica nas interfaces eletrodo/polímero²⁷. Para estas espessuras intermediárias, o campo gerado pelo acúmulo de portadores de carga no PPy, pode ser suplantado pela energia térmica dos portadores a serem injetados. Quando a espessura aumenta, além dos valores acima citados, a quantidade de armadilhas de carga aumenta, fazendo com o que a densidade de portadores retidos no interior do PPy e, conseqüentemente, o campo gerado por estes portadores, aumente, originando um regime em que a relação entre a densidade de portadores de carga e tensão seja quadrática.

Para espessuras de PPy na ordem de 100 nm, a densidade de armadilhas de cargas será menor do que para os filmes mais espessos. Desta forma, a distribuição gaussiana de estados será mais estreita, fazendo com que as funções trabalho do TO e Al, por exemplo, fiquem acima do extremo da distribuição gaussiana de estados do PPy. Deste modo, um portador de carga positivo para ser injetado do TO para o PPy terá que suplantiar uma barreira de potencial. O comportamento eletrônico dos dispositivos com filmes de PPy, nesta ordem de espessura, se ajustaram ao modelo de injeção termiônica de Simmons²⁸, através do qual se pode estimar os valores de mobilidade efetiva para portadores de carga positivos e os valores para as alturas de barreira de potencial nas interfaces eletrodo/polímero. Os valores para a altura de barreira de potencial numa interface eletrodo/polímero, devem ser entendidos como valores médios, visto que a altura de barreira de potencial, nestas interfaces, se mostra dependente da temperatura²⁷. Além disso, devido à desordem o valor desta altura de barreira de potencial não é exatamente igual em todos os pontos de uma interface²⁷.

Em filmes poliméricos eletroquimicamente depositados as primeiras camadas depositadas sobre o eletrodo apresentam uma estrutura mais ordenada²⁹. À medida que a espessura aumenta, a morfologia vai se tornando gradativamente mais desordenada, afetando a difusibilidade e alterando a afinidade iônica das camadas mais externas²⁹. Uma das origens de desordem em filmes de PPy é o efeito da posição relativa dos grupos NH, na orientação das cadeias. Quando duas unidades monoméricas estão colocadas de tal forma que o ângulo entre os grupos NH é 180° , as cadeias tendem a ser lineares; quando o ângulo é de 0° , as cadeias tendem a formar uma estrutura helicoidal³⁰. Na figura 3.14, são mostradas as duas posições relativas entre os grupos NH.

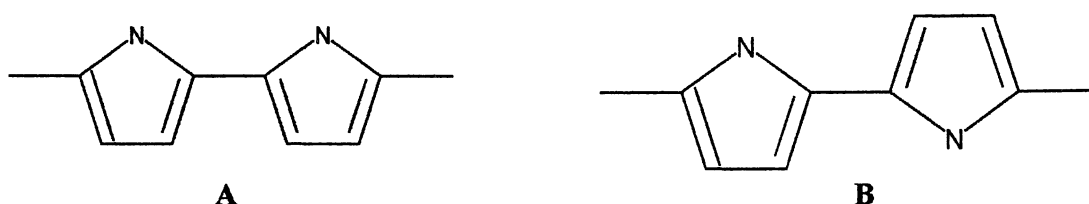


Figura 3 14: Posição relativa dos grupos NH: A) 0° , B) 180° .

A estrutura helicoidal é um dos fatores que faz com os filmes tendam a ter uma estrutura granular, sendo que a granulidade aumenta com a espessura, como foi discutido anteriormente. Com a aplicação de campo elétrico externo ou durante o processo de dopagem, pode ocorrer uma reestruturação dos grupos NH, com o aparecimento de estruturas $=N-$, quebrando a conjugação de uma cadeia^{31, 32}. J. J. Kim *et al*³³ observaram uma diferença de condutividade de três ordens de grandeza entre filmes de PPy e filmes de pNMEPPy (poli(N-metilpolipirrol), ambos depositados eletroquimicamente sobre ITO. A maior condutividade dos filmes de PPy foi atribuída ao maior grau de planaridade presentes nestes filmes, em relação aos filmes de pNMEPPy. Desta forma, pode-se atribuir como um dos fatores que contribui para a diferença de mobilidade, observada nesta dissertação, entre os filmes de PPy com diferentes espessuras, a diminuição da planaridade nas cadeias, à medida que a espessura aumenta.

M. A. Baldo *et al*³⁴ ressaltam que a distribuição gaussiana de estados, em um filme orgânico, não tem a mesma forma na interface com o eletrodo e no interior do filme,

sendo mais larga na interface com o eletrodo do que no interior do filme. Deste modo, em filmes mais espessos, os portadores de carga terão que suplantam barreiras internas de potencial, oriundas da diferença entre a forma das distribuições de estados, na interface e no interior do polímero, fazendo com que a mobilidade diminua. As diferenças na forma das distribuições de estados tendem a produzir acúmulo de portadores de carga no interior do polímero. Portanto, deve-se esperar uma alteração no comportamento eletrônico do dispositivo à medida que a espessura da camada ativa aumenta, como mostrado na figura 3.12. Na figura 3.12, observa-se a tendência das figuras formarem um patamar, à medida que a espessura do filme aumenta. Isto é indicativo da alteração do comportamento eletrônico do dispositivo. Este patamar pode ser encarado como uma região de transição entre o comportamento ôhmico, dos filmes mais finos, e o regime de corrente limitada por carga espacial, característico dos dispositivos com filmes mais espessos de PPy.

3.5 – Conclusão

Filmes de PPy eletroquimicamente sintetizados apresentam uma morfologia fortemente dependente do substrato e da espessura. Substratos mais rugosos, como filmes de TO, fazem com que a granulidade dos filmes de PPy seja maior do que quando a deposição é feita sobre substratos de Au.

O aumento da espessura faz com que a morfologia dos filmes de PPy se torne cada vez mais desordenada, tomando o aspecto semelhante a cordilheiras. Além disso, o aumento da espessura do filme faz com que o grau de torção entre anéis em uma mesma cadeia aumente, nas camadas inferiores do filme, dificultando o transporte de portadores de carga. Deste modo, em filmes mais finos de PPy a mobilidade efetiva é maior.

O diagrama de bandas, estimado parcialmente por métodos eletroquímicos (foi estimado somente o potencial de ionização) mostrou coerência com o comportamento eletrônico dos dispositivos, somente para o caso de filmes mais espessos de PPy. Desta forma, diagramas de bandas contínuas para polímeros devem ser aceitos como uma aproximação. A maneira mais realista de se tratar a condução de portadores de carga em polímeros é através de modelos em que o transporte de portadores é feito através de

tunelamento quântico assistido por fônons, entre estados energéticos que seguem uma distribuição gaussiana.

3.6 – Referências

- ¹ R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *Thin Solid Films* **388**, 171 (2001).
- ² R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *Thin Solid Films* **415**, 206 (2002).
- ³ D. Ma, I. A. Hümmelgen *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1376 (2000).
- ⁴ E. M. Conwell *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer: vol. 4. Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications* H. S. Nalwa (1997).
- ⁵ P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg *Mat. Scienc. and Engen.* **27**, 53 (2000).
- ⁶ J. C. Scott, L. Th. Pautmeier, L. B. Schein *Phys. Rev. B* **46**, 8603 (1992).
- ⁷ J. A. Freire, M. G. E. da Luz, D. Ma, I. A. Hümmelgen *Appl. Phys. Lett.* **77**, 693 (2000).
- ⁸ L. S. Roman, O. Inganäs *Synth. Met.* **125**, 419 (2002).
- ⁹ Th. Kugler, A. Johansson, I. Dalsegg, U. Gelius, W. R. Salaneck *Synth. Met.* **91**, 143 (1997).
- ¹⁰ M. Fahlman, W. R. Salaneck *Surf. Science* **500**, 904 (2002).
- ¹¹ W. R. Salaneck, M. Lögdlung, J. Birgersson, P. Barta, R. Lazzaroni, J. L. Bredas *Synth. Met.* **85**, 1219 (1997).
- ¹² H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- ¹³ D. Cahen, Na Kahn *Adv. Mater.* **15**, 271 (2003).
- ¹⁴ I. Carmeli, Z. Gefen, Z. Vager, R. Naaman *Phys. Rev. B* **68**, 115418 (2003).
- ¹⁵ L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro *Phys. Rev. B*, **50**, 5196 (1994).
- ¹⁶ K. Kanemoto, J. Yamauchi *Phys. Rev. B* **61**, 1075 (2000).
- ¹⁷ R. Schemmel *Phys. Rev. B* **66**, 235206 (2002).
- ¹⁸ Y. Shen, K. Diest, M. H. Wong, B. R. Hsieh, D. H. Dunlap, G. G. Malliaras *Phys. Rev. B* **68**, 081204 (R) (2003).
- ¹⁹ R. Schemmel *Phys. Rev. B* **66**, 235206 (2002).

-
- ²⁰ Y. Shen, K. Diest, M. H. Wong, B. R. Hsieh, D. H. Dunlap, G. G. Malliaras *Phys Rev. B* **68**, 081204 (2003).
- ²¹ G. Paasch, T. Linder, S. Scheinert *Synth. Met.* **132**, 97 (2002).
- ²² H. Eckhart, L. W. Shacklette, K. Y. Jen, R. L. Elsenbaumer *J. Chem. Phys.* **91**, 1303 (1989).
- ²³ M. Kiy, P. Losio, I. Biaggio, M. Koehler, A. Tapponnier, P. Günter *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1198 (2002).
- ²⁴ M. Kiy, I. Biaggio, M. Koehler, P. Günter *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4366 (2002).
- ²⁵ M. Koehler, I. Biaggio *Phys. Rev. B* **68**, 075205 (2003).
- ²⁶ V.C. Nguyen, K. P. Kamloth *Thin Solid Films* **338**, 142 (1999).
- ²⁷ Z. Chiguvare, J. Paris, V. Dyakonov *J. Appl. Phys.* **94**, 2440 (2003).
- ²⁸ J. G. Simmons *Phys. Rev. Lett.* **15**, 967 (1965).
- ²⁹ V. T. Truong, B. C. Ennis, M. Forysth *Polymer* **36**, 1933 (1995).
- ³⁰ R. S. Kohlman, T. Ishiguro, H. Kaneko, A. J. Epstein *Synth. Met.* **100**, 217 (1999).
- ³¹ E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. K. Ong, K. L. Tan, B. T. G. Tan *Synth. Met.* **39**, 69 (1990).
- ³² R. Turcu, M. Brie, G. Leising, A. Niko *Synth. Met.* **100**, 217 (1999).
- ³³ J. J. Kim, T. Ameniya, D. A. Tryk, K. Hashimoro, A. Fujishima *J. Electroanal. Chem.* **416**, 113 (1996).
- ³⁴ M. A. Baldo, S. R. Forrest *Phys. Rev. B* **64**, 085201 (2001).

CAPÍTULO 4

Dispositivos fotovoltaicos tendo filmes de Poli(3-metiltiofeno) como camada ativa

4.1 - Introdução

Neste capítulo, serão analisados os resultados obtidos com dispositivos fotovoltaicos construídos na estrutura ITO/PMT/Al, com diferentes espessuras de PMT. Os filmes de PMT foram obtidos por métodos eletroquímicos, descritos na secção 2.1.1.1.

O efeito da diferença entre os valores das funções trabalho dos eletrodos na eficiência de dispositivos fotovoltaicos foi observada em dispositivos TO/PMT/Al e TO/PMT/Ni¹. Dispositivos TO/PMT/Ni, onde a diferença entre as funções trabalho é maior do que em dispositivos TO/PMT/Al, apresentaram uma melhor eficiência. Entretanto, nos dispositivos analisados neste capítulo, onde os valores das funções trabalho dos eletrodos também são diferentes, as eficiências foram melhores do que as apresentadas em dispositivos TO/PMT/Ni. Os filmes de PMT eletroquimicamente depositados sobre ITO, apresentam menor rugosidade do que quando eletrodepositados sobre TO². Além disso, a rugosidade dos filmes de PMT sobre ITO praticamente não varia com o aumento da espessura, comportamento oposto ao apresentando por filmes de PMT eletroquimicamente depositados sobre TO.

Os resultados apresentados pelos dispositivos ITO/PMT/Al são discutidos levando-se em conta a influência da morfologia sobre suas eficiências.

4.2 – Morfologia dos filmes de PMT sobre ITO

Na figura 4.1, são mostradas micrografias de microscopia de força atômica para filmes de PMT eletroquimicamente depositados sobre ITO, com diferentes espessuras de PMT. A superfície do filme apresenta uma estrutura granular, sendo que as regiões mais claras das micrografias são os topos dos grânulos e as escuras, os vales entre grãos.

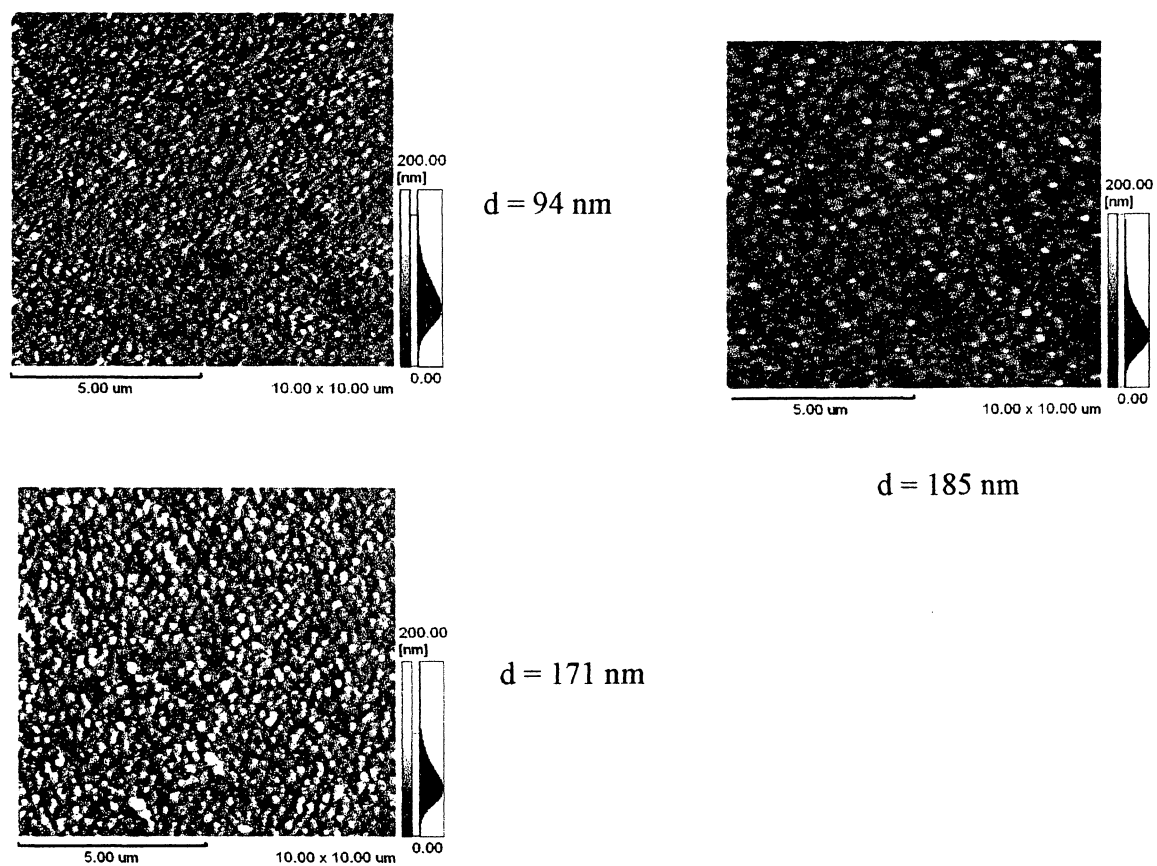


Figura 4.1: Micrografias de AFM de filmes de PMT eletroquimicamente depositados sobre ITO².

A rugosidade de filmes de PPy eletroquimicamente depositados tanto sobre TO como sobre Au, tem se mostrado dependente da espessura do polímero, como pode ser visto no capítulo anterior. Em filmes de PMT eletroquimicamente depositados sobre ITO entretanto, a variação de espessura não produz variação considerável na morfologia da superfície, como pode ser observado na figura 4.1.

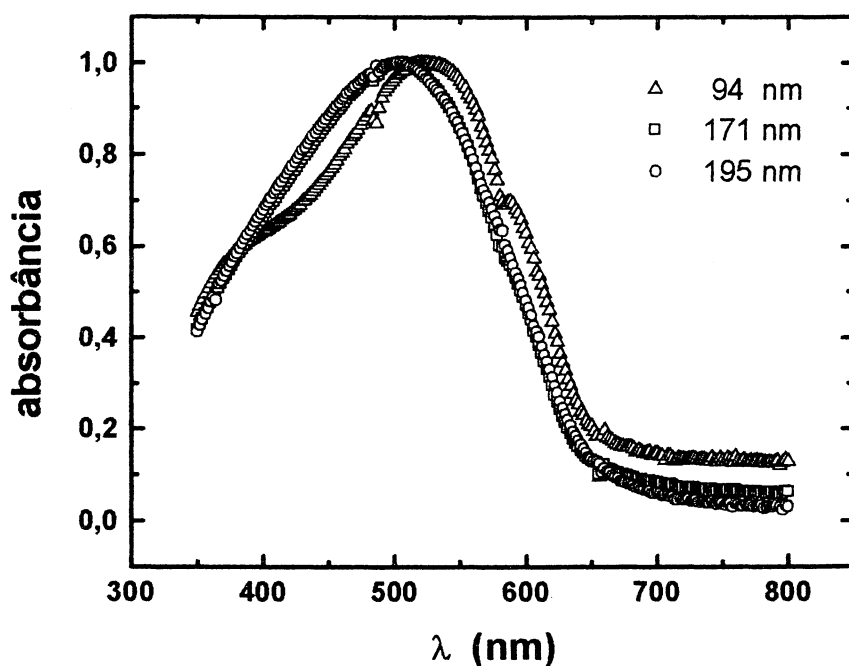


Figura 4.2: Espectro de absorção de filmes de PMT (normalizados), com diferentes espessuras de polímero.

Os filmes de PMT eletroquimicamente depositados sobre ITO têm o ponto de máxima absorção deslocado para comprimentos de onda maiores, à medida que a espessura diminui, como pode ser visto na figura 4.2. O deslocamento do máximo de absorção para regiões de maiores comprimentos de onda à medida que a espessura diminui, indica que as primeiras camadas poliméricas depositadas sobre ITO apresentam um maior ordenamento, em relação às camadas depositadas na sequência. Como discutido anteriormente, polímeros conjugados apresentarão uma estrutura de bandas contínuas, somente no caso ideal de uma cadeia unidimensional e infinita, onde o portador de carga ficaria totalmente delocalizado no interior do polímero. À medida que o ordenamento do material aumenta, a interação entre os orbitais π é facilitada, fazendo com que o diagrama energético deste material se aproxime gradativamente de um diagrama de bandas contínuas. Neste caso, a energia necessária para se promover um portador de carga da banda de valência para a banda de condução diminui, fazendo com que o máximo de absorção se desloque para regiões de comprimentos de onda maiores. Na figura 4.2, no espectro do filme de 94 nm, pode ser

observado também um pico secundário em torno de 600 nm, sugerindo a presença de domínios com maior ordenamento, em relação às demais regiões do filme.

A presença de regiões com diferentes graus de ordenamento em filmes depositados por métodos eletroquímicos já tem sido reportada na literatura³, bem como a diminuição do tamanho de conjugação de filmes de PMT com o aumento da espessura⁴. Conforme a discussão apresentada na introdução, no processo eletroquímico, o filme polimérico começa a se depositar em pontos preferenciais no substrato. As camadas subseqüentes tendem a se depositar mais facilmente nas regiões onde já existe polímero depositado, aumentando-se a área destas regiões. À medida que o processo de deposição continua, as áreas com polímero vão aumentando, preenchendo os espaços vazios no substrato⁵. O aumento da espessura do filme faz com que as primeiras camadas depositadas sejam pressionadas pelas camadas depositadas na seqüência. Esta pressão produz torções em anéis aromáticos e diminuição no tamanho de conjugação. A diminuição do comprimento de conjugação com o aumento da espessura do filme é comprovado também pelo aumento do potencial de oxidação com o aumento da espessura^{3, 6}. Além disso, têm sido observados mais de um pico de oxidação em voltamogramas de filmes orgânicos eletroquimicamente crescidos, à medida que a espessura aumenta⁶. A presença de mais um pico de oxidação indica a presença de regiões com diferentes graus de ordenamento.

4.3 – Eficiência dos dispositivos ITO/PMT/Al

Na figura 4.3, são mostrados os gráficos $J(V)$, no escuro e sob iluminação monocromática ($\lambda = 550$ nm, $0,8 \text{ W.m}^{-2}$), para um dispositivo ITO/PMT/Al, sendo a espessura do $d_{PMT} = 171$ nm. A iluminação foi feita através do contato de ITO.

Na figura 4.4, são mostrados os gráficos $J(V)$, sob as mesmas condições em que foram obtidos os gráficos da figura 4.3, com $d_{PMT} = 94$ nm.

Na figura 4.5, são mostradas a $IPCE$, de um dispositivo ITO/PMT/Al, sendo a iluminação feita tanto através do ITO como através do Al, com $d_{PMT} = 171$ nm. Na figura 4.6, são mostrados os mesmos gráficos, sendo $d_{PMT} = 195$ nm. Embora as eficiências sejam diferentes, dependendo do contato que está sendo iluminado, a forma das curvas é semelhante.

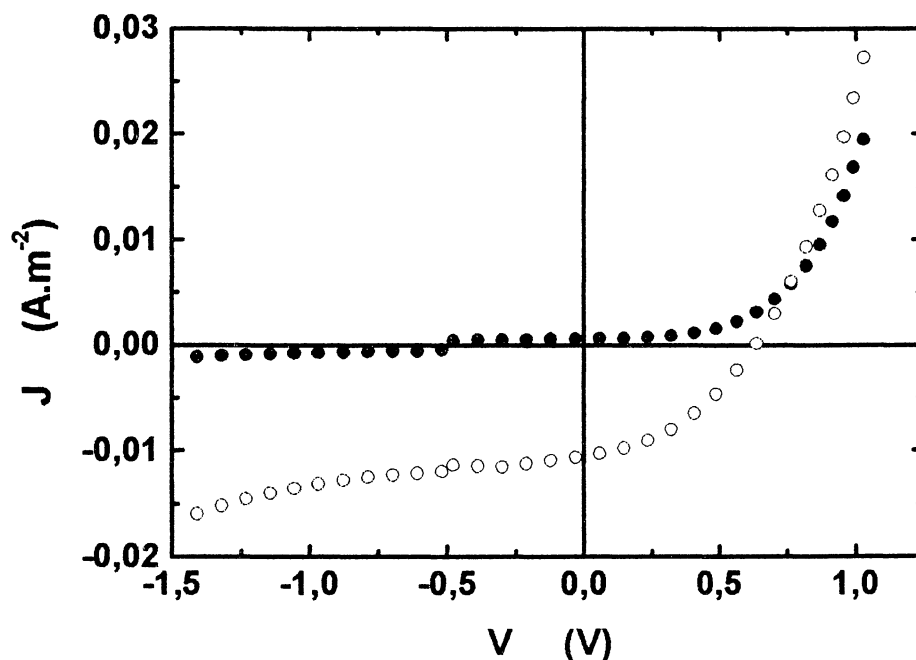


Figura 4.3: $J(V)$ para um dispositivo ITO/PMT/Al, com $d_{\text{PMT}} = 171 \text{ nm}$, no escuro (linha fechada) e sob iluminação monocromática (linha aberta), sendo $V \equiv V_{\text{ITO}} - V_{\text{Al}}$. (Irradiação monocromática: $\lambda = 550 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W.m}^{-2}$, iluminação através do ITO).

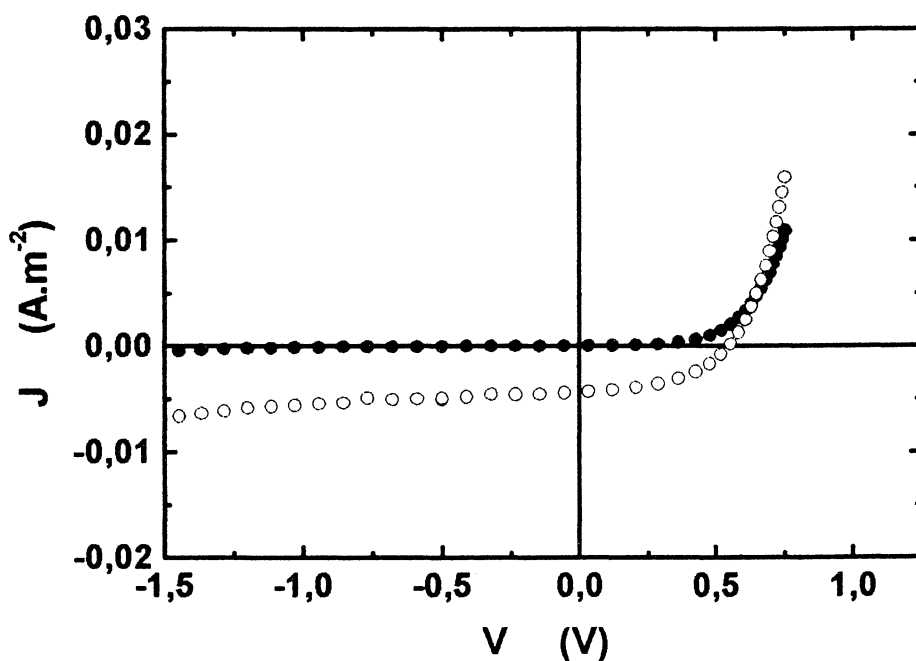


Figura 4.4: $J(V)$ para um dispositivo ITO/PMT/Al, com $d_{\text{PMT}} = 94 \text{ nm}$, no escuro (linha fechada) e sob iluminação monocromática (linha aberta), sendo $V \equiv V_{\text{ITO}} - V_{\text{Al}}$. (Irradiação monocromática: $\lambda = 550 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W.m}^{-2}$, iluminação através do ITO).

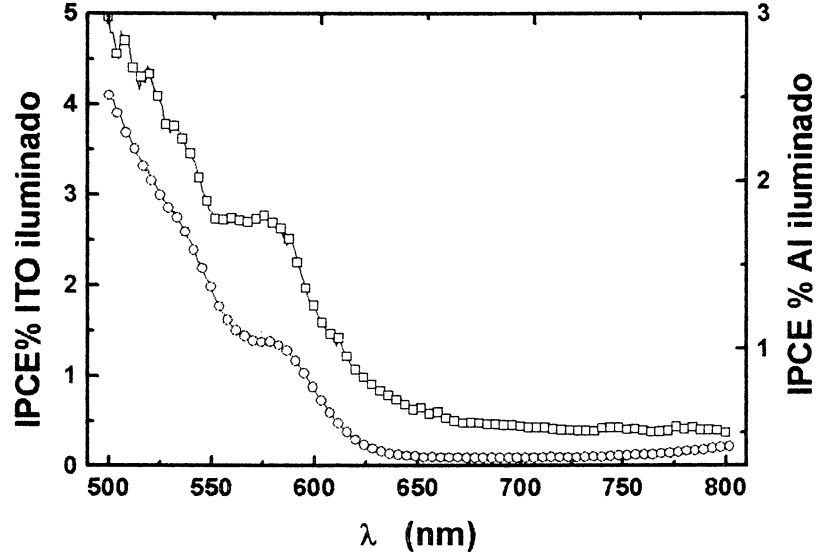


Figura 4.5: IPCE para um dispositivo ITO/PMT/Al. (\square : iluminação através do ITO; \circ : iluminação através do Al; $d_{PMT} = 171$ nm).

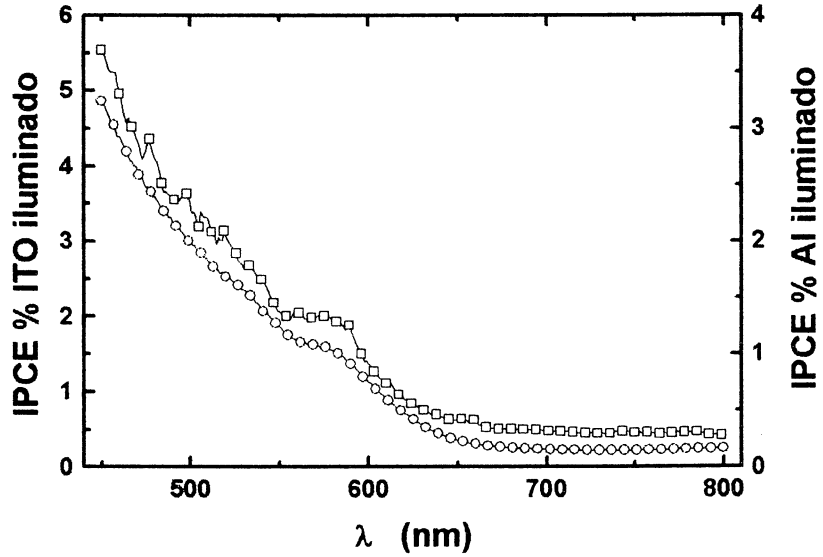


Figura 4.6: IPCE para um dispositivo ITO/PMT/Al. (\square : iluminação através do ITO; \circ : iluminação através do Al; $d_{PMT} = 195$ nm).

Na figura 4.7, são mostrados o IPCE, para dispositivos ITO/PMT/Al, com diferentes d_{PMT} , sendo a iluminação feita através do ITO.

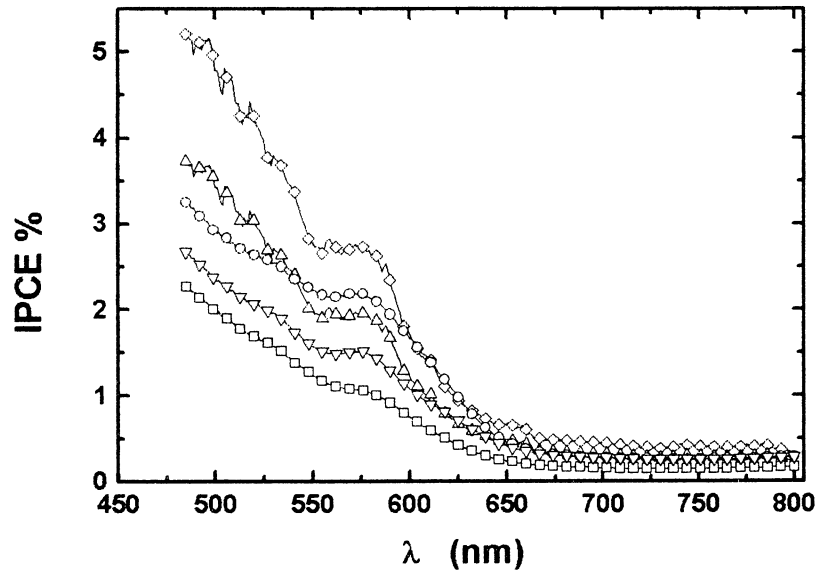


Figura 4.7: IPCE para dispositivos ITO/PMT/Al, com diferentes d_{PMT} , sendo a iluminação feita através do ITO. (\square : 94 nm; ∇ : 121 nm; \circ : 154 nm; \diamond : 171 nm).

Na tabela 4.1 são mostrados os valores de espessuras dos filmes de PMT usados neste trabalho, bem como os valores de $IPCE$, V_{oc} , J_{sc} , FF e η_e encontrados para estes dispositivos, sendo a iluminação através do ITO, $\lambda = 550$ nm e $I_\lambda = 0,8$ W.m⁻².

Na figura 4.8, são mostrados os gráficos $1/J$ versus $1/\alpha$ (J : densidade de fotocorrente; α : coeficiente de absorção do PMT), de acordo com o modelo de Ghosh e Feng ⁷ (descrito na secção 1.44), para duas regiões do espectro, para um dispositivo ITO/PMT/Al, sendo a espessura do PMT 171 nm. Através do ajuste linear destes gráficos estimou-se o comprimento de difusão do éxciton. No intervalo $450 \text{ nm} < \lambda < 500$ nm, o comprimento de difusão do éxciton foi estimado em 10 nm. No intervalo $550 \text{ nm} < \lambda < 650$ nm, o valor estimado foi de 40 nm.

Nas figuras 4.9 e 4.10, são mostrados os $J(V)$, no escuro e sob radiação branca, sendo d_{PMT} 171 nm e 195 nm, respectivamente. As medidas sob radiação branca realizadas neste trabalho têm por objetivo se obter a relação entre a fotocorrente e a intensidade. O espectro de radiação branca usada nesta investigação (tendo uma lâmpada de tungstênio com fonte) é diferente do espectro AM 1,5, que para fins práticos é mais interessante, visto ser semelhante ao espectro de radiação solar.

Nas figuras 4.11 e 4.12, são mostrados a variação de V_{oc} e de J_{sc} , com a irradiância espectral (I), para dispositivos com d_{PMT} 171 nm e 195 nm. Através de ajuste linear nas figuras 4.11 e 4.12, demonstrou-se que a dependência de J_{sc} com I ocorre segundo a expressão $J_{sc} \propto I^{0.5}$.

Tabela 4.1: d_{PMT} usados neste trabalho bem como os valores de IPCE, V_{oc} , J_{sc} , FF e η_e apresentados pelos dispositivos. As medidas foram feitas com radiação monocromática ($\lambda = 550$ nm, $0,8$ W/m²), iluminando-se o dispositivo através do contato de ITO.

d (nm)	IPCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (A/m ²)	FF (%)	η_e (%)
$(9 \pm 1) \times 10^1$	1,3	0,55	0,0045	45	0,13
$(12 \pm 1) \times 10^1$	1,8	0,59	0,0065	42	0,20
$(15 \pm 1) \times 10^1$	2,2	0,61	0,0077	41	0,24
$(17 \pm 1) \times 10^1$	3,2	0,65	0,0110	39	0,34
$(19 \pm 1) \times 10^1$	2,5	0,69	0,0085	31	0,22

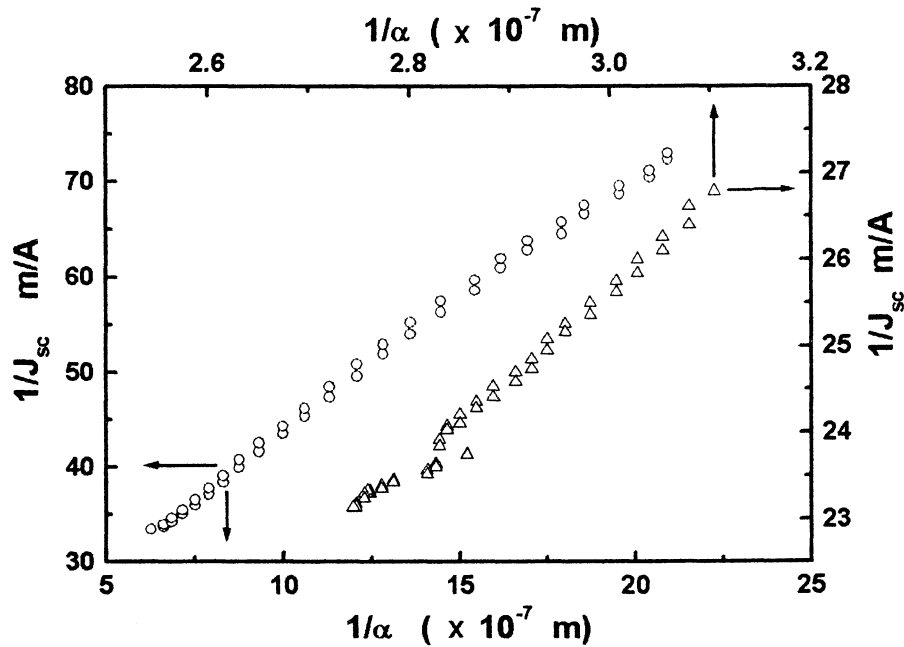


Figura 4.8: $1/J_{sc}$ versus $1/\alpha$ para um dispositivo ITO/PMT/Al, com $d_{PMT} = 171$ nm, para os intervalos 450 nm $< \lambda < 500$ nm (Δ) e 550 nm $< \lambda < 650$ nm (\circ).

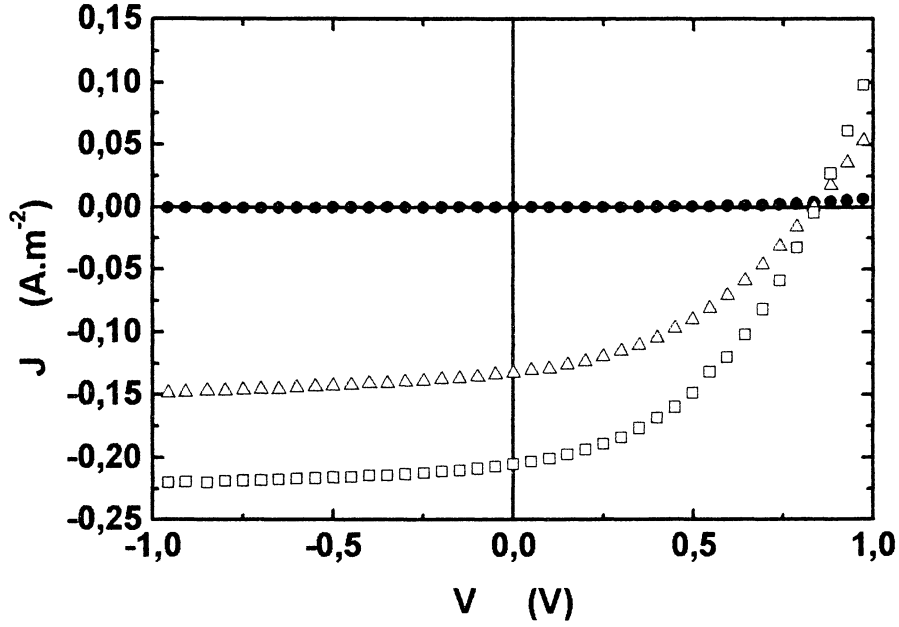


Figura 4.9: $J(V)$ para um dispositivo ITO/PMT/Al, $d_{PMT} = 171 \text{ nm}$, no escuro e sob iluminação branca, através do contato de ITO. (●: no escuro; Δ : $I = 40 \text{ W.m}^{-2}$, $FF = 42\%$, $\eta = 0,10\%$; \square : $I = 100 \text{ W.m}^{-2}$, $FF = 43\%$, $\eta = 0,08\%$). $V \equiv V_{ITO} - V_{Al}$.

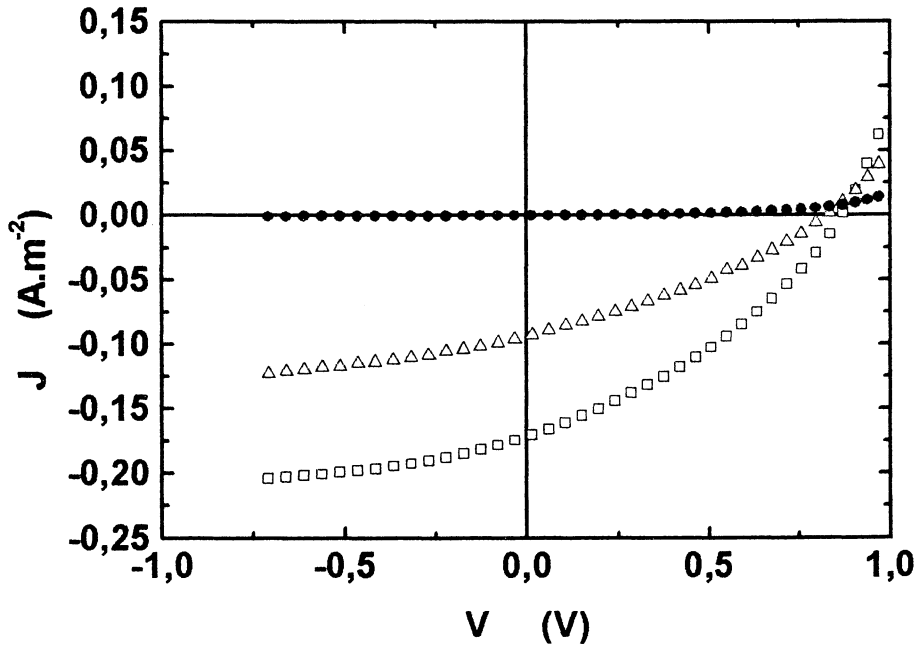


Figura 4.10: $J(V)$ para um dispositivo ITO/PMT/Al, $d_{PMT} = 195 \text{ nm}$, no escuro e sob iluminação branca, através do contato de ITO. (●: no escuro; Δ : $I = 40 \text{ W.m}^{-2}$, $FF = 30\%$, $\eta = 0,06\%$; \square : $I = 100 \text{ W.m}^{-2}$, $FF = 34\%$, $\eta = 0,04\%$). $V \equiv V_{ITO} - V_{Al}$.

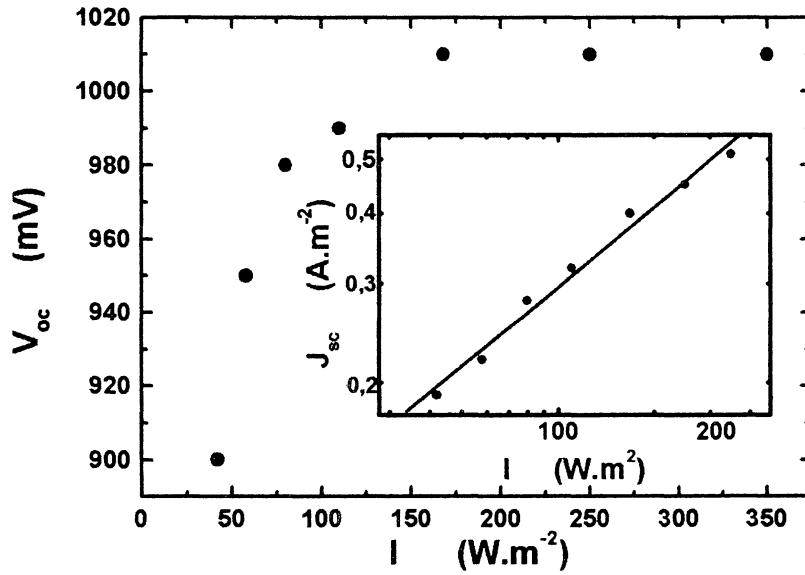


Figura 4.11: Variação de V_{oc} e J_{sc} com I , para um dispositivo ITO/PMT/Al, $d_{PMT} = 171$ nm, com iluminação através do ITO.

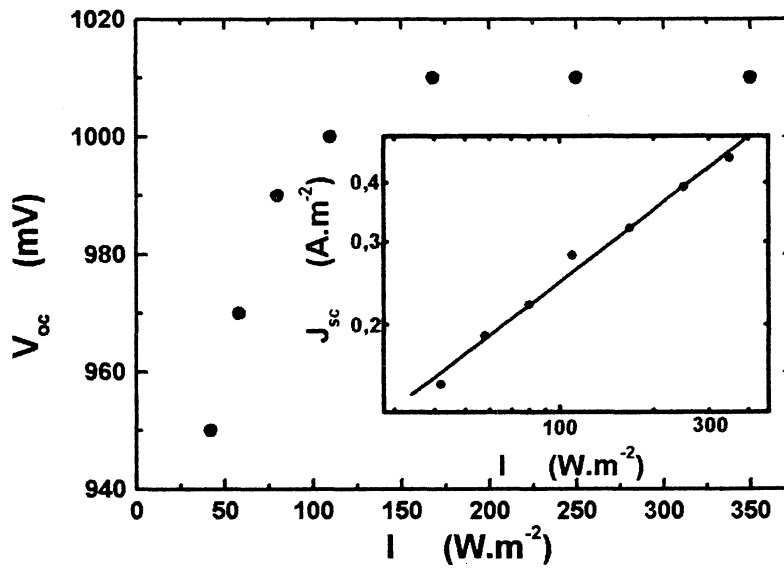


Figura 4.12: Variação de V_{oc} e J_{sc} com I , para um dispositivo ITO/PMT/Al, $d_{PMT} = 195$ nm, com iluminação através do ITO.

4.4 – Discussão

Os resultados obtidos neste capítulo mostram que ocorre um aumento da eficiência com a espessura da camada ativa, para o intervalo de espessuras $d_{PMT} < 171\text{nm}$. Este comportamento não se mostra coerente com os resultados encontrados na literatura. O aumento da espessura na camada ativa de um dispositivo fotovoltaico orgânico tende a causar uma diminuição na eficiência^{8, 9}. O aumento da espessura do filme aumenta a distância que um portador de carga tem de percorrer até atingir o eletrodo, aumentando-se assim, a probabilidade de o portador ou se recombinar ou ficar retido em alguma armadilha de carga. A diminuição da eficiência com a espessura ocorre quando $d_{PMT} > 171\text{nm}$.

Quando a curva de *IPCE* apresenta seu valor de máximo na região de máxima absorção da camada ativa, diz-se que a resposta é simbática. Quando a curva de *IPCE* apresenta seu máximo deslocado em relação ao máximo de absorção, diz-se que a resposta é antibática. Na figura 4.13, é mostrado como exemplo uma resposta simbática.

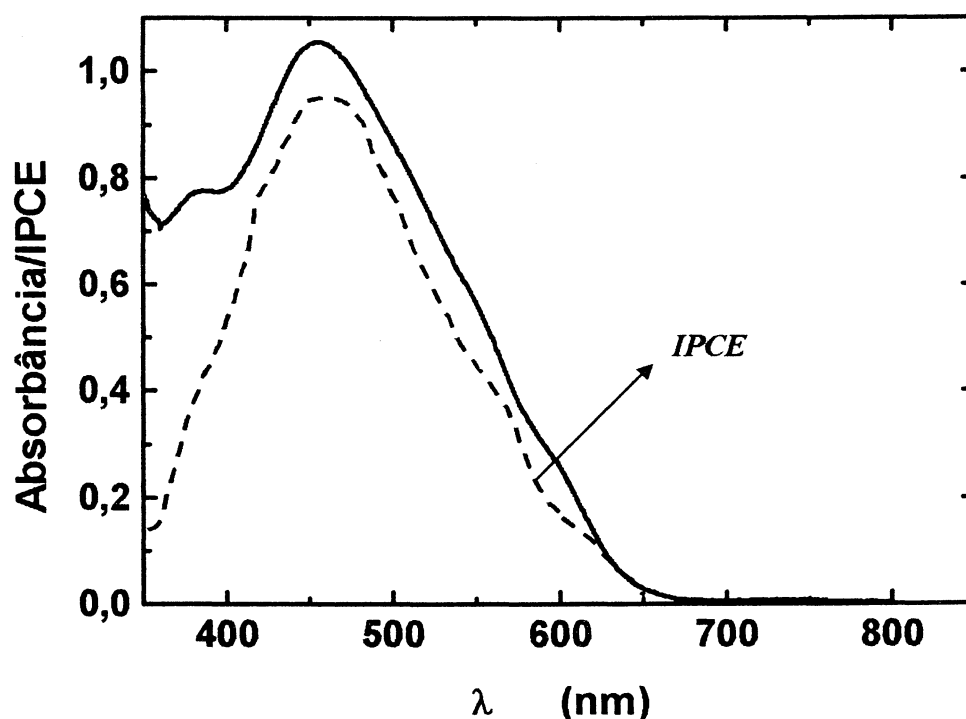


Figura 4.13: Gráfico de absorção de um polímero (linha cheia) e IPCE de um dispositivo tendo este polímero como camada ativa (linha tracejada). Neste caso, o dispositivo apresenta comportamento simbático. (A curva de IPCE é simplesmente esquemática, não se tratando de medida experimental.)

A resposta simbática indica que a região onde é gerado o maior número de portadores de carga é aquela mais próxima ao eletrodo iluminado, visto que a radiação, em um comprimento de onda no qual o coeficiente de absorção da camada ativa do dispositivo é elevado, não pode penetrar tanto no material quanto a radiação em um comprimento de onda cujo coeficiente de absorção é menor. Conseqüentemente, a resposta antibática indica que a região que mais contribui para fotocorrente é aquela próxima ao eletrodo oposto ao que está sendo iluminado.

Em materiais orgânicos, os portadores de carga negativos têm mobilidade menor do que os portadores de carga positivos¹⁰. Deste modo, a fotocorrente será maior no intervalo de comprimentos de onda da radiação incidente que geraram pares elétron-buraco (ou portadores livres) mais próximo do eletrodo coletor de elétrons. Isto faz com que, de um modo geral, o tipo de resposta dependa de que eletrodo esteja sendo iluminado. Caso a iluminação feita através de um eletrodo produza uma resposta simbática, geralmente, a iluminação feita pelo eletrodo oposto produzirá uma resposta antibática¹⁰.

As curvas de *IPCE* terão formas semelhantes, independentemente de que eletrodo esteja sendo iluminado, quando a espessura do filme é da mesma ordem de grandeza do comprimento de difusão excitônica no material¹¹. Além disso, quando a espessura da camada ativa é da mesma ordem de grandeza do comprimento de difusão excitônica, os dispositivos terão maior eficiência, visto que a probabilidade de um éxciton se decair radioativamente antes de encontrar um ponto ou uma interface onde a dissociação ocorre diminui^{12, 13, 14}. Neste caso, a forma de curva de *IPCE* é uma combinação dos dois tipos de comportamento, antibático e simbático¹⁵.

A estimativa do comprimento de difusão excitônica para filmes de PMT é de fundamental importância para a compreensão dos resultados obtidos com os dispositivos investigados neste trabalho. A estimativa foi feita usando-se o modelo de Ghosh e Feng⁷, que considera que a geração de portadores livres ocorre preferencialmente em um dos eletrodos, assumindo além disso, interface plana entre a camada ativa e o eletrodo metálico. A existência de uma interface plana entre o polímero e o eletrodo metálico, assumida no modelo de Ghosh e Feng⁷, não ocorre na interface PMT/Al. Deste modo, os valores do comprimento de difusão excitônica devem ser aceitos com uma estimativa.

Da mesma forma que na contribuição de Ghosh e Feng⁷, foram encontrados dois valores para o comprimento de difusão excitônica. O valor estimado para a região 450 nm

$< \lambda < 500$ nm, foi de aproximadamente 10 nm, que está coerente com os valores encontrados na literatura, para outros materiais poliméricos^{16, 17}. Para o intervalo 550 nm $< \lambda < 650$ nm, o valor foi de 40 nm, que é da mesma ordem de grandeza do comprimento de difusão excitônica em cristais de antraceno (entre 40 nm e 50 nm)¹⁸ e da mesma ordem do comprimento de difusão de éxcitons em filmes de ftalocianina de zinco (entre 20 nm e 40 nm)¹⁹, sugerindo a presença de regiões de maior ordenamento nos filme de PMT, conforme é mostrado na figura 4.14.

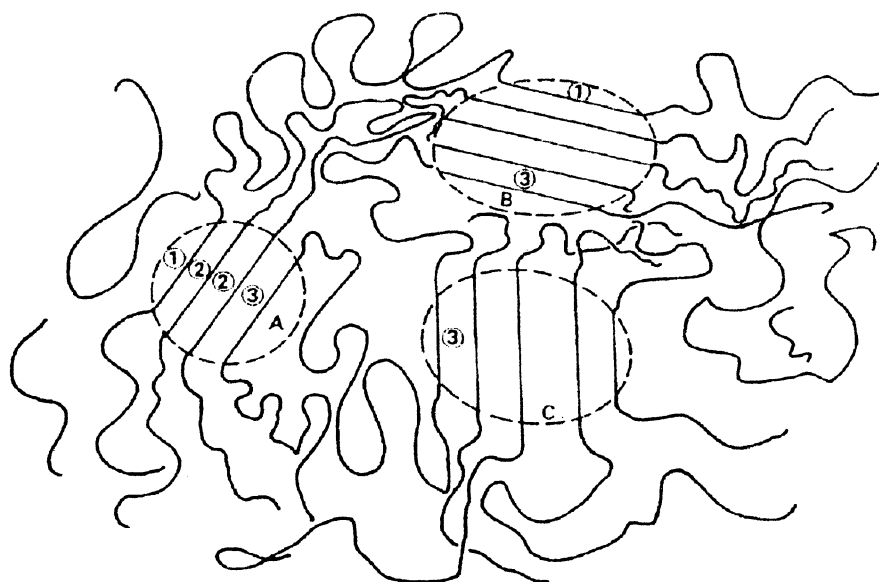


Figura 4.14: Esquema simplificado da morfologia de um filme polimérico. Estes filmes possuem um elevado grau de desordem podendo, no entanto, apresentar domínios com um melhor ordenamento, como as regiões A, B e C.

As regiões com melhor ordenamento fazem com que os portadores de carga possam se movimentar com mais facilidade (devido ao melhor acoplamento entre os orbitais π) e fazem também com que pares elétron-buraco tenham um maior comprimento de difusão. Além disso, pares elétron-buraco acoplados criados em regiões amorfas tendem a migrar para regiões de maior cristalinidade, que funcionam como pontos de atração destes pares²⁰. Estes fatores fazem com que a eficiência dos dispositivos aumente. A presença de regiões com maior grau de ordenamento nos filmes de PMT, eletroquimicamente depositados sobre ITO, também pode ser justificada pela semelhança entre os resultados expressos na tabela

4.1, e os resultados encontrados por K. Takahashi *et al*²¹, investigando o potencial de dispositivos fotovoltaicos tendo poli(3-hexiltiofeno), regioregular, como camada ativa. Na contribuição de K. Takahashi *et al*²¹, o comprimento de onda da radiação incidente foi de 550 nm, com uma irradiância espectral de $51 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, obtendo-se um FF de 38 % e um η de 0,20 %.

A influência mais importante sobre a eficiência dos dispositivos ITO/PMT/Al vem, provavelmente, da morfologia dos filmes de PMT. Como os filmes de PMT eletroquimicamente depositados são rugosos, é possível que um portador de carga seja capaz de encontrar caminhos mais curtos, para atingir o eletrodo, caminhos estes menores do que o valor médio da espessura do filme e da mesma ordem de grandeza do valor de comprimento de difusão excitônica, apresentado anteriormente. Na figura 4.15, é mostrado um esquema indicando a presença destes caminhos mais curtos que o valor médio da espessura. Considerando-se estes caminhos curtos, o aumento do valor médio da espessura não produzirá necessariamente uma diminuição de eficiência e fará com que as curvas de $IPCE$ tenham a mesma forma, independentemente de que eletrodo esteja sendo iluminado.

Com o aumento da espessura do filme, a quantidade de radiação absorvida também aumentará, aumentando-se a densidade de pares elétron-buraco acoplados, havendo, porém um aumento na distância que um portador de carga terá que percorrer até atingir um eletrodo. Este aumento na distância a ser percorrida, aumenta a possibilidade de recombinação, fazendo com que a eficiência do dispositivo diminua com o aumento da espessura. Entretanto, a presença de caminhos mais curtos que o valor médio da espessura fará que este comportamento não ocorra nos dispositivos investigados neste capítulo. Haverá um aumento da eficiência com a espessura (devido ao aumento da radiação absorvida) até o momento em que a espessura destes caminhos mais curtos atinjam um determinado valor, a partir do qual os fenômenos de recombinação comecem a ser preponderantes. Como pode ser observado na tabela 4.1, a eficiência dos dispositivos passará a diminuir para espessuras médias superiores a 171 nm.

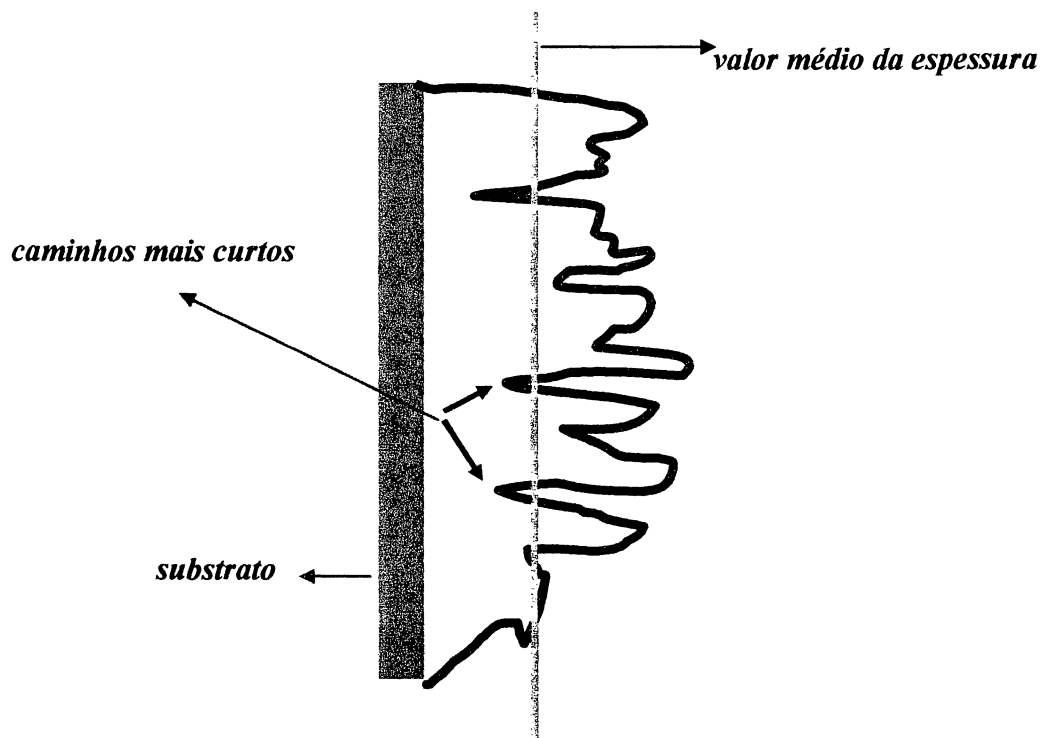


Figura 4.15: Esquema representando a superfície rugosa de um filme polímero. A rugosidade elevada permite a ocorrência de caminhos mais curtos do que o valor médio da espessura do filme.

4.4.1 – V_{oc} e J_{sc}

Nas figuras 4.11 e 4.12, nota-se um aumento de V_{oc} com a irradiância, até atingir um valor de saturação. Este valor de saturação é maior do que a diferença entre os valores de função trabalho dos eletrodos usados, indicando contribuições de campos internos, como discutido na seção 1.4.2. A função trabalho do Al é de 4.3 eV²² e a função trabalho do ITO varia entre 4.4 eV e 4.8 eV²³. O valor de saturação de V_{oc} ocorre porque quando a densidade de portadores fotogerados aumenta, no interior do filme, os fenômenos de recombinação começam a ser predominantes, fazendo com que V_{oc} tenha um valor máximo.

Pode ser observado na tabela 4.1, que V_{oc} aumenta com a espessura. Quando a espessura aumenta, a quantidade de radiação absorvida aumenta, fazendo com a densidade

de portadores de carga acumulados no interior do filme também aumente, aumentando conseqüentemente o campo interno, que fará com que V_{oc} cresça.

A relação entre J_{sc} e irradiância, $J_{sc} \propto I^{0.5}$, foi coerente com o resultado encontrado por S. Glenis *et al*²⁴, em dispositivos Au/PMT/Al, com PMT eletroquimicamente sintetizado. Entretanto, na contribuição de S. Glenis *et al*²⁴, esta relação entre J_{sc} e I , ocorre somente no intervalo entre 0.01 e 1 mW.cm⁻², havendo uma tendência a saturação de J_{sc} , aliado com um decréscimo de V_{oc} , à medida que a intensidade luminosa aumenta. Nos dispositivos ITO/PMT/Al, observou-se que esta relação entre J_{sc} e I ocorre para intensidades luminosas maiores, não havendo um decréscimo de V_{oc} , apresentando ao contrário, a saturação de V_{oc} em um valor maior do que a diferença de função trabalho dos eletrodos. Portanto, em termos de potência os dispositivos ITO/PMT/Al são mais eficientes do que os dispositivos da referência acima citada.

A relação $J_{sc} \propto I^{0.5}$ é indicativo que fenômenos de recombinação estão limitando a eficiência do dispositivo²⁵. Estes fenômenos de recombinação são conhecidos por recombinação bimolecular: recombinação de um par elétron-buraco, onde o elétron e o buraco são provenientes da dissociação de diferentes éxcitons ou foram gerados diretamente pela incidência de radiação.

4.5 – Conclusão

A rugosidade dos filmes de PMT eletroquimicamente depositados sobre ITO permite que os portadores de carga fotogerados no interior do filme, possam encontrar caminhos mais curtos do que o valor médio da espessura para atingir o eletrodo. Assim, o aumento do valor médio da espessura não produz necessariamente uma diminuição da eficiência.

Os comprimentos de difusão excitônica, encontrados neste trabalho, devem ser aceitos com aproximações. A dependência do valor do comprimento de difusão excitônica com o intervalo de comprimentos de onda da radiação incidente sobre o dispositivo é influência da presença de regiões com diferentes graus de ordenamentos no interior do filme. Regiões com maior ordenamento fazem com que o comprimento de difusão excitônica aumente. Além disso, pares elétron-buraco acoplados criados em regiões amorfas, tendem a migrar para regiões com maior ordenamento. A presença de regiões

com diferentes graus de ordenamento, no interior do filme, é sugerida pelo deslocamento do máximo de absorção do PMT na direção de comprimentos de onda menores, à medida que a espessura aumenta.

4.6 – Referências

-
- ¹ R. Valaski, A. F. Bozza, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **4**, 390 (2000).
 - ² R. Valaski, L. S. Roman, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *Eur. Phys. J. E.* **12**, 507 (2003).
 - ³ M. Skompska, A. Szkurlat *Electroch. Acta* **46**, 4007 (2001).
 - ⁴ L. Micaroni, D. Dini, F. Decker, M. A. De Paoli *J. Solid State Electrochem* **3**, 352 (1999).
 - ⁵ M. A. Del Valle, P. Cury, R. Schrebler *Electroch. Acta* **48**, 397 (2002).
 - ⁶ M. Lapkowski, J. Zak, M. Kolodziej-Sadlok, S. Guillerez, G. Bidan *Electroch. Acta* **46**, 4001 (2001).
 - ⁷ A. K. Ghosh, T. Feng *J. Appl. Phys.* **49**, 5982 (1978).
 - ⁸ K. Petritsch, R. H. Friend *Synth. Met.* **102**, 976 (1999).
 - ⁹ F. Feller, A.P. Monkman *Appl. Phys. Lett.* **76**, 664 (2000).
 - ¹⁰ M. G. Harrinson, J. Grüner *Phys. Rev. B* **55**, 7831 (1997).
 - ¹¹ N. Karl, ^a Bauer, J. Holzäpfel, J. Marktanner, M. Möbus, F. Stölzle *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **252**, 243 (1994).
 - ¹² A. Gadisa, B. Workalemahu *Synth. Met.* **129**, 179 (2002).
 - ¹³ K. Petrisch, R. H. Friend *Synth. Met.* **102**, 976 (1999).
 - ¹⁴ P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
 - ¹⁵ C. L. Yang, Z. K. Tang, W. K. Ge, J. N. Wang, Z. L. Zhang, X. Y. Jian *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1737 (2003).
 - ¹⁶ C. Nasr, T. Taleb, R. M. Leblanc, S. Hotchandani *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1823 (1996).
 - ¹⁷ P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3855 (2000).
 - ¹⁸ J. A. Osahemi, S. A. Jenekhe *J. Phys. Chem.* **98**, 12727 (1994).
 - ¹⁹ H. R. Kerp, H. Donker, R. B. M. Koehorst, T. J. Schaafsma, E. E. Van Faasen *Chem. Phys. Lett.* **298**, 302 (1998).
 - ²⁰ J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3120 (1996).

-
- ²¹ Takahashi, K. Tsuji, K. Imoto, T. Yamaguchi, T. Komura, K. Murata *Synth. Met.* **130**, 177 (2002).
- ²² F. Ghebremichael *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2971 (2002).
- ²³ M. Fahlman, W. R. Salaneck *Surf. Science* **500**, 904 (2002).
- ²⁴ S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier *Thin Solid Films* **111**, 93 (1984).
- ²⁵ K. C. Kao, W. Hwang *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981).

CAPÍTULO 5

Dispositivos fotovoltaicos tendo bicamadas poli(3-metiltiofeno)/polipirrol eletroquimicamente depositadas sobre óxido de estanho como camada ativa.

5.1 – Introdução

A vantagem potencial de polímeros como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos se deve a facilidade e o baixo custo de produção, em relação aos similares inorgânicos. No entanto, a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos ainda é inferior à eficiência apresentada por dispositivos fotovoltaicos inorgânicos.

Uma das estratégias usadas para se aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos é a fabricação de dispositivos com mais de uma camada polimérica, tendo cada camada diferentes potenciais de ionização e afinidade eletrônica^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}. A diferença entre as afinidades eletrônicas e potenciais de ionização dos materiais criará uma descontinuidade energética na interface entre os dois materiais, que acarretará em um aumento na taxa de dissociação de pares elétron-buraco acoplados.

Outra estratégia usada para se aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos é a utilização de blendas de polímeros^{8, 9, 10, 11}. Em uma blenda, não existe uma interface definida entre os materiais, como nos dispositivos em multicamadas. As interfaces onde ocorre a dissociação de pares estão espalhadas por toda a camada ativa.

Muitas vezes, a interface entre os dois polímeros não é bem definida, havendo uma interpenetração dos dois materiais, de tal modo que não se tem uma blenda propriamente dita e nem uma interface bem definida⁴. Usando esta estratégia, S. E. Shahenn *et al*¹² fabricaram a primeira célula solar orgânica com eficiência de conversão de potência superior a 4%.

Entretanto, a fabricação de uma multicamada polimérica nem sempre é conseguida facilmente. Pode ocorrer que um mesmo solvente tenha a capacidade de dissolver os dois polímeros que vão ser usados numa bicamada. Desta forma, quando se tentar depositar uma segunda camada, o solvente desta segunda camada pode dissolver a camada previamente depositada. Assim, a utilização de métodos eletroquímicos para a fabricação de dispositivos

em multicamadas surge como uma alternativa promissora. Além disso, através de métodos eletroquímicos, a espessura pode ser controlada mais facilmente do que quando se utiliza métodos químicos. Outra vantagem adicional dos métodos eletroquímicos é a economia de materiais. Quando se faz uma camada polimérica através de centrifugação, uma quantidade razoável de material é perdida, o que não ocorre em uma célula eletroquímica.

Dispositivos fotovoltaicos tendo bicamadas PMT/PPy e PPy/PMT, eletroquimicamente depositadas sobre TO, tiveram eficiências maiores do que os dispositivos feitos somente com PMT, mesmo aqueles em que o PMT foi depositado sobre ITO.

5.2 – Morfologia das bicamadas

Na figura 5.1, são mostradas as micrografias de microscopia de força atômica de uma bicamada PMT/PPy e de uma bicamada PPy/PMT, eletroquimicamente sintetizadas sobre TO, com as combinações de espessura que produziram as maiores eficiências ($IPCE_s$), como será visto posteriormente.

Como foi visto no capítulo 2, filmes eletroquimicamente sintetizados tendem a apresentar uma morfologia fortemente dependente do substrato. Filmes de PMT tendem a apresentar uma estrutura granular, quando depositados sobre TO¹³, enquanto que filmes de PPy passam de uma estrutura granular a uma morfologia porosa, semelhante a cordilheiras, à medida que a espessura aumenta (capítulo 3). Deste modo, quando o PMT é depositado sobre a estrutura TO/PPy, a polimerização ocorre preferencialmente entre os poros do PPy¹⁴. Quando o PPy é polimerizado sobre a estrutura TO/PMT, as características da superfície do PPy se assemelham àquelas de monocamadas de PPy depositados sobre TO, visto que a superfície do PMT apresenta uma estrutura mais compacta do que a superfície dos filmes de PPy. Na figura 5.1 (A) as regiões mais claras são pontos de aglomeração de PPy. O PPy cobre toda a superfície do PMT porém, em algumas regiões a polimerização ocorre de maneira mais acentuada. Na figura 5.1 (B), da mesma forma, o PMT cobre toda a superfície do PPy, porém nas regiões entre poros do PPy a polimerização do PMT ocorre preferencialmente, originando as regiões mais claras.

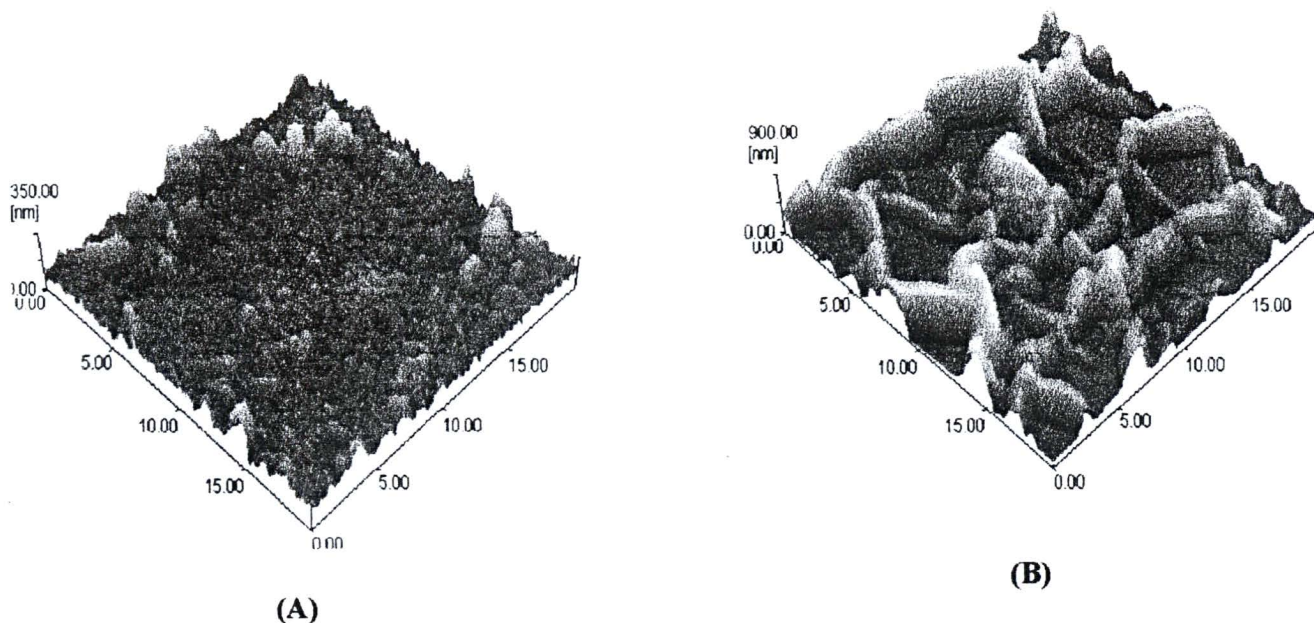


Figura 5.1: Micrografias de microscopia de força atômica para duas bicamadas eletroquimicamente depositadas sobre TO: (A) TO/PMT(125 nm)/PPy(115 nm)/Al; (B) TO/PPy(120 nm)/PMT(510 nm)/Al.

5.3 – Eficiências dos dispositivos

Na figura 5.2, são mostrados os valores de *IPCE* de um dispositivo TO/PPy/PMT/Al ($d_{PPy} = 120$ nm; $d_{PMT} = 510$ nm) e de um dispositivo TO/PMT/PPy/Al ($d_{PMT} = 125$ nm; $d_{PPy} = 115$ nm), com iluminação através do TO. Nota-se que em dispositivos PPy/PMT/Al existe um pico em torno de $\lambda = 550$ nm, enquanto que em dispositivos PMT/PPy este pico ocorre em $\lambda = 580$ nm.

Na figura 5.3, são mostrados os valores de *IPCE* de um dispositivo TO/PPy/PMT/Al ($d_{PPy} = 120$ nm; $d_{PMT} = 510$ nm) e de um dispositivo TO/PMT/PPy/Al ($d_{PMT} = 125$ nm; $d_{PPy} = 540$ nm), com iluminação através do TO. Nestes dispositivos a espessura total é aproximadamente a mesma, e seguem a mesma seqüência de valores, isto é, a primeira camada tem aproximadamente 120 nm e a segunda, 510 nm.

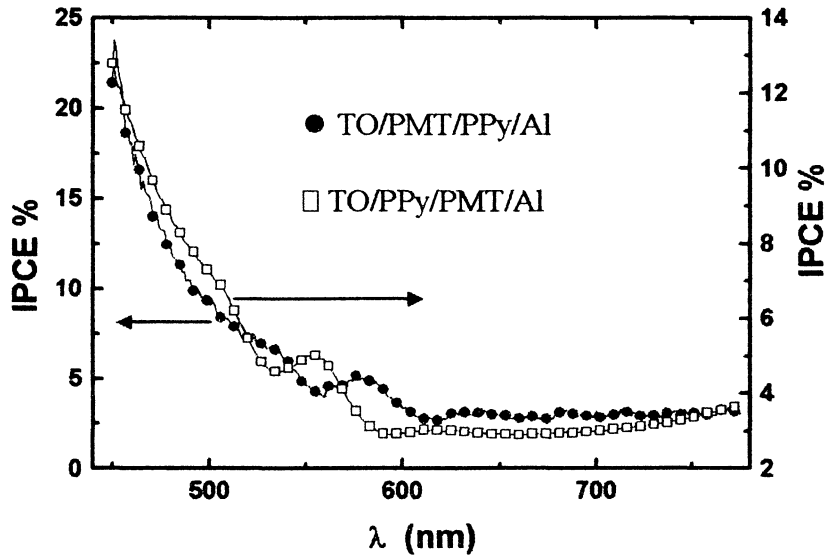


Figura 5.2: IPCE para um dispositivo TO/PPy/PMT/Al ($d_{PPy} = 120 \text{ nm}$; $d_{PMT} = 510 \text{ nm}$), e para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al ($d_{PMT} = 125 \text{ nm}$; $d_{PPy} = 115 \text{ nm}$), com iluminação através do TO.

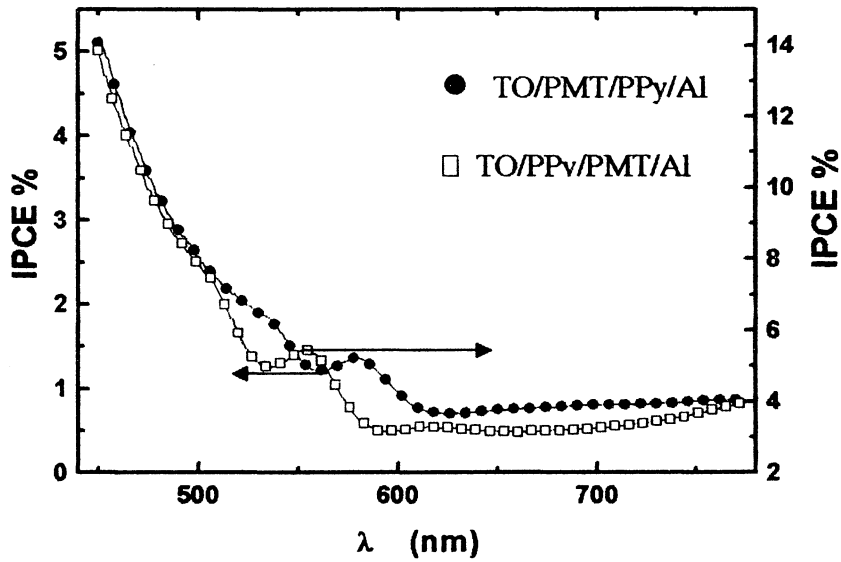


Figura 5.3: IPCE para um dispositivo TO/PPy/PMT/Al ($d_{PPy} = 120 \text{ nm}$; $d_{PMT} = 510 \text{ nm}$), e para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al ($d_{PMT} = 125 \text{ nm}$; $d_{PPy} = 540 \text{ nm}$), com iluminação através do TO.

Na figura 5.4, é mostrado o gráfico $J(V)$ característico, no escuro e sob irradiação monocromática ($\lambda = 550 \text{ nm}$, $I = 0,8 \text{ W.m}^{-2}$), para um dispositivo TO/PPy/PMT/Al, com $d_{PPy} = 120 \text{ nm}$ e $d_{PMT} = 510 \text{ nm}$. A iluminação foi feita através do TO.

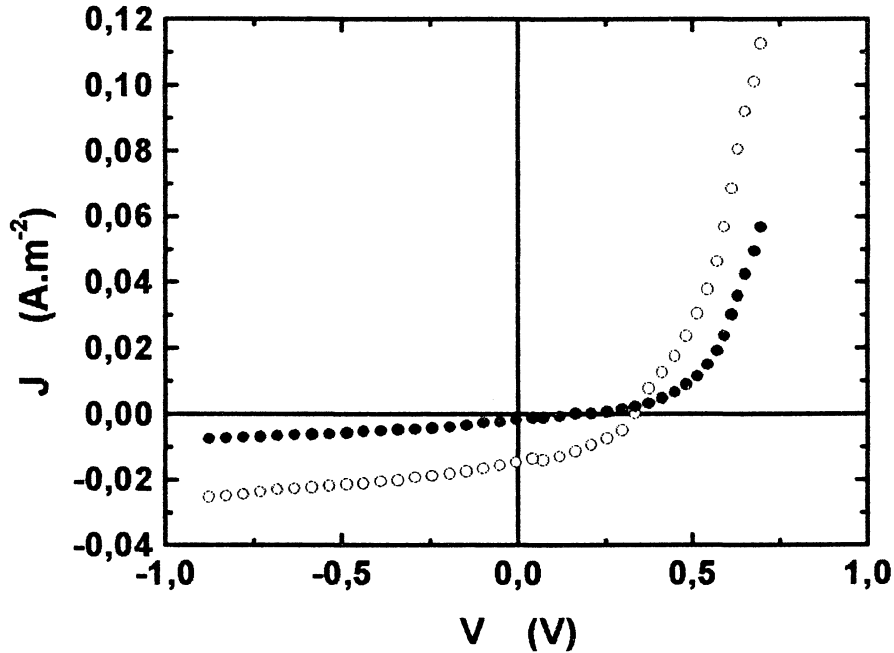


Figura 5.4: $J(V)$, no escuro (•) e sob radiação monocromática (o) ($\lambda = 550 \text{ nm}$, $I_\lambda = 0,8 \text{ W.m}^{-2}$), para um dispositivo TO/PPy/PMT/Al, com $d_{PPy} = 120 \text{ nm}$ e $d_{PMT} = 510 \text{ nm}$. A iluminação foi através do TO. $V \equiv V_{Al} - V_{TO}$.

Na figura 5.5, é apresentado o $J(V)$ para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al, no escuro e sob radiação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $I = 0,8 \text{ W.m}^{-2}$), com $d_{PMT} = 125 \text{ nm}$ e $d_{PPy} = 115 \text{ nm}$. A iluminação foi feita através do TO.

Os valores de $IPCE$ obtidos através da corrente de curto-circuito, nas figuras 5.4 e 5.5, coincidem com os valores obtidos nas figuras 5.2 e 5.3.

Na figura 5.6, são mostrados o $IPCE$ para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al, com a iluminação sendo feita através do TO e através do Al, sendo $d_{PMT} = 125 \text{ nm}$ e $d_{PPy} = 115 \text{ nm}$. Na figura 5.7, são mostrados os valores de $IPCE$ para $d_{PMT} = 125 \text{ nm}$ e $d_{PPy} = 150 \text{ nm}$.

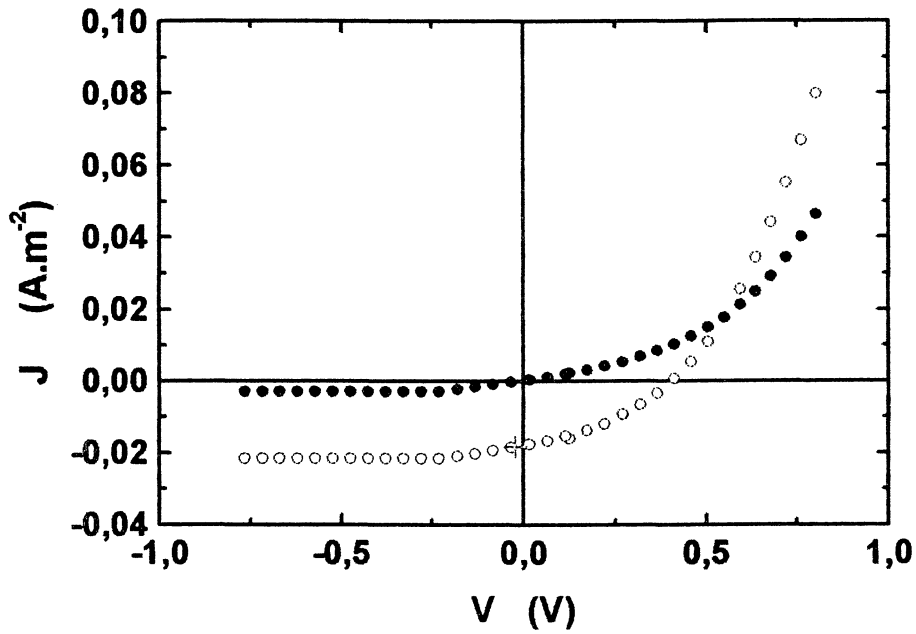


Figura 5.5: $J(V)$ para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al, no escuro (●) e sob radiação monocromática (○) ($\lambda = 580 \text{ nm}$; $I = 0,8 \text{ W.m}^{-2}$), sendo $d_{\text{PMT}} = 125 \text{ nm}$ e $d_{\text{PPy}} = 115 \text{ nm}$ e iluminação através do TO. $V \equiv V_{\text{TO}} - V_{\text{Al}}$.

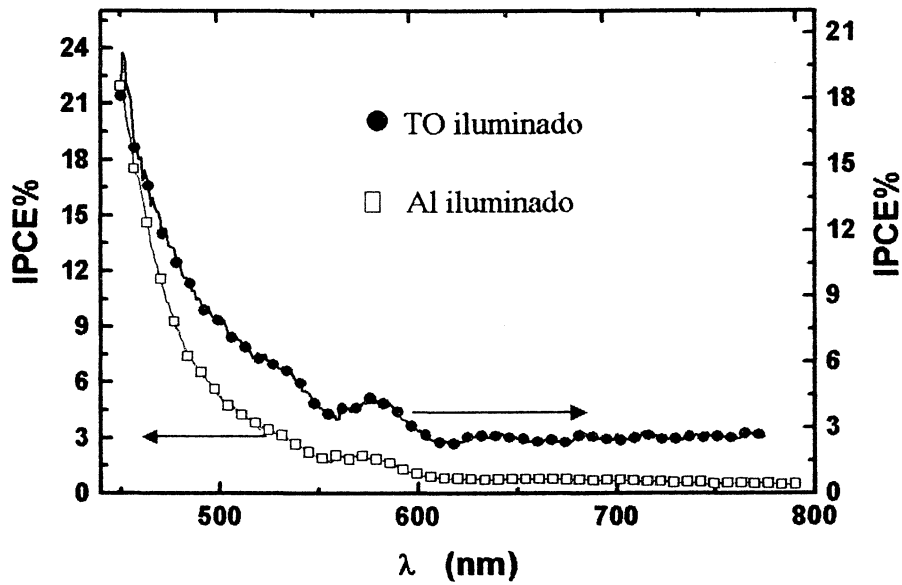


Figura 5.6: IPCE para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al, com iluminação através do TO e do Al, sendo $d_{\text{PMT}} = 125 \text{ nm}$ e $d_{\text{PPy}} = 115 \text{ nm}$.

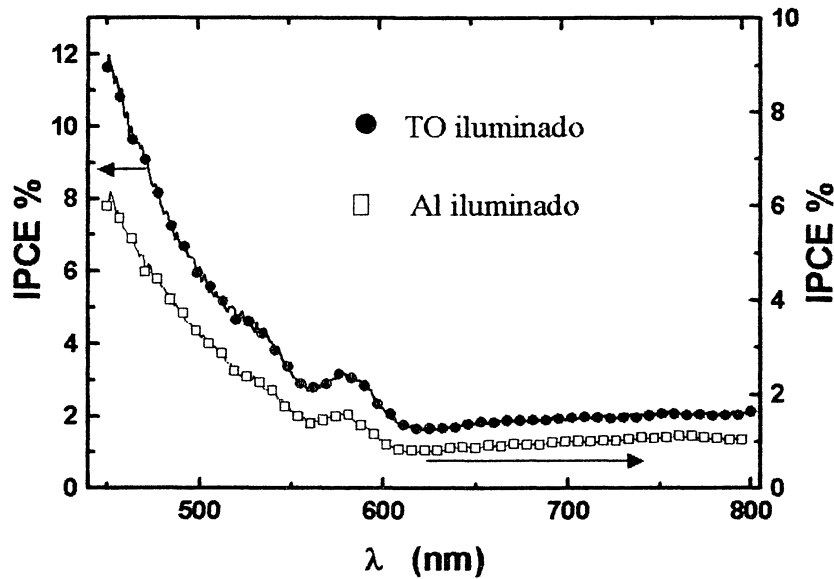


Figura 5.7: IPCE para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al, com iluminação através do TO e do Al, sendo $d_{PMT} = 125 \text{ nm}$ e $d_{PPy} = 150 \text{ nm}$.

As figuras 5.6 e 5.7 mostram que a forma das curvas é a mesma, tanto para iluminação através do TO como para iluminação através do Al. A mesma tendência é observada em dispositivos TO/PPy/PMT/Al, como pode ser visto nas figuras 5.8 e 5.9.

Na figura 5.10 é mostrada a influência da variação da espessura do PPy em dispositivos TO/PPy/PMT/Al, mantendo-se a espessura do PMT constante. Do mesmo modo, na figura 5.11, é mostrada a influência da variação da espessura do PMT em dispositivos TO/PMT/PPy/Al, mantendo-se a espessura do PPy constante. No primeiro caso, nota-se que a espessura média de PPy que produz as melhores eficiências é a de 120 nm, enquanto que no segundo caso a espessura média ideal de PMT é a de 125 nm.

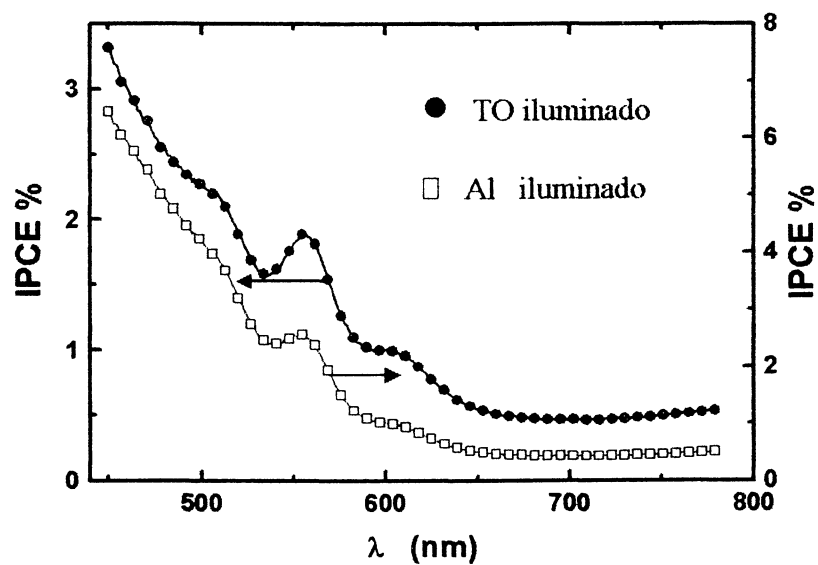


Figura 5.8: IPCE para um dispositivo TO/PPy/PMT/Al, iluminação pelo TO e pelo Al, sendo $d_{PPy} = 120$ nm e $d_{PMT} = 470$ nm.

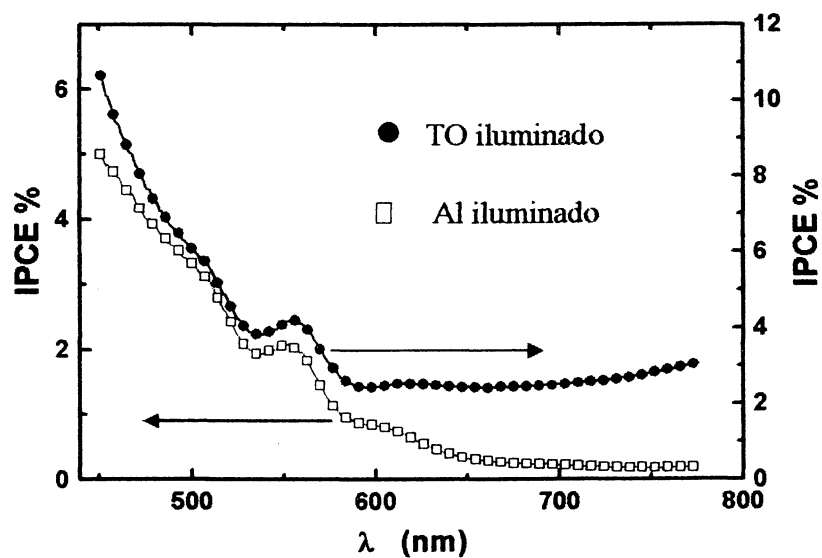


Figura 5.9: IPCE para um dispositivo TO/PPy/PMT/Al, iluminação pelo TO e pelo Al, sendo $d_{PPy} = 120$ nm e $d_{PMT} = 510$ nm.

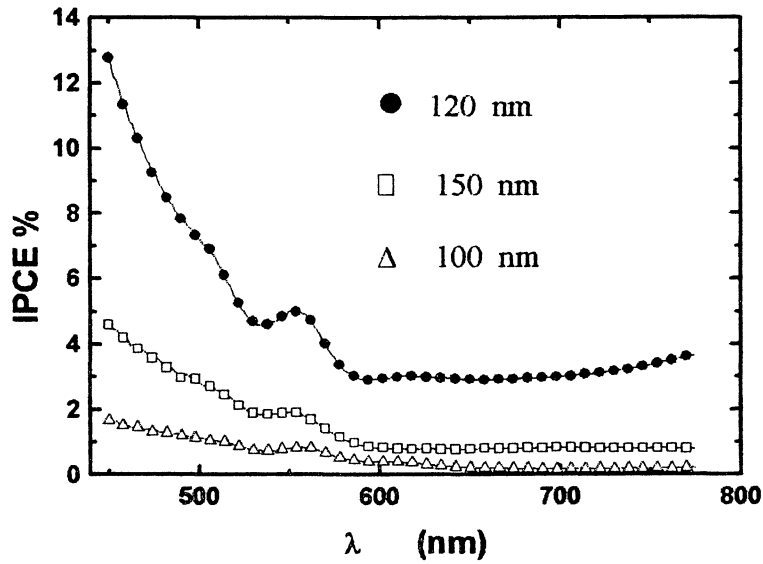


Figura 5.10: IPCE para dispositivos TO/PPy/PMT/Al, iluminação através do TO, $d_{PMT} = 530$ nm e com diferentes d_{PPy} .

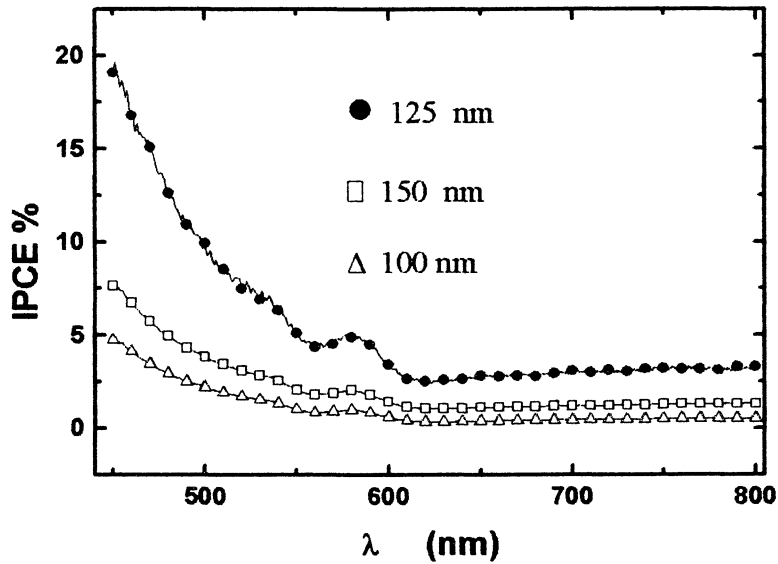


Figura 5.11: IPCE para dispositivos TO/PMT/PPy/Al, iluminação através do TO, $d_{PPy} = 115$ nm e com diferentes d_{PMT} .

Na figura 5.12, são mostrados os valores de V_{oc} e J_{sc} para dispositivos TO/PMT/PPy/Al, com diferentes espessuras de PPy e com iluminação monocromática ($\lambda = 580$ nm, $I = 0,8$ W.m⁻²), através do TO, mostrando que o dispositivo que fornece a maior potência é aquele com $d_{PMT} = 125$ nm e $d_{PPy} = 140$ nm, muito embora o dispositivo com

maior *IPCE* seja aquele com $d_{PMT} = 125 \text{ nm}$ e $d_{PPy} = 115 \text{ nm}$. Os dispositivos TO/PPy/PMT/Al que fornecem maior potência são os mesmos que apresentam os maiores valores de *IPCE*. Nas tabelas 5.1 e 5.2, são mostrados os valores de *IPCE* para os dispositivos investigados neste trabalho, com iluminação através do TO. Na tabela 5.3, são mostrados os valores de V_{oc} , J_{sc} , FF e η para os dispositivos com maiores *IPCE*.

Tabela 5.1: IPCE para dispositivos TO/PPy/PMT/Al, com iluminação através do TO e radiação monocromática ($\lambda = 550 \text{ nm}$, $I = 0,8 \text{ W.m}^{-2}$).

Dispositivo	IPCE %
TO/PPy(120 nm)/PMT(470 nm)/Al	$1,5 \pm 0,3$
TO/PPy(120 nm)/PMT(510 nm)/Al	$4,4 \pm 0,5$

Tabela 5.2: IPCE para dispositivos TO/PMT/PPy/Al, com iluminação através do TO e radiação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $I = 0,8 \text{ W.m}^{-2}$).

Dispositivo	IPCE %
TO/PMT(125 nm)/PPy(115 nm)/Al	$5,1 \pm 0,2$
TO/PMT(125 nm)/PPy(150 nm)/Al	$3,2 \pm 0,2$
TO/PMT(125 nm)/PPy(260 nm)/Al	$2,1 \pm 0,1$
TO/PMT(125 nm)/PPy(540 nm)/Al	$1,3 \pm 0,2$

Tabela 5.3: Valores característicos, extraídos dos gráficos $J(V)$, para os dispositivos com maiores IPCE. Em ambos os casos, a iluminação foi feita através do TO e com irradiância de $0,8 \text{ W.m}^{-2}$.

Dispositivo	λ (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (A.m^{-2})	FF (%)	η (%)
TO/PPy(120 nm)/PMT(510 nm)/Al	550	0,34	0,015	38	0,24
TO/PMT(125 nm)/PPy(115 nm)/Al	580	0,40	0,018	41	0,36

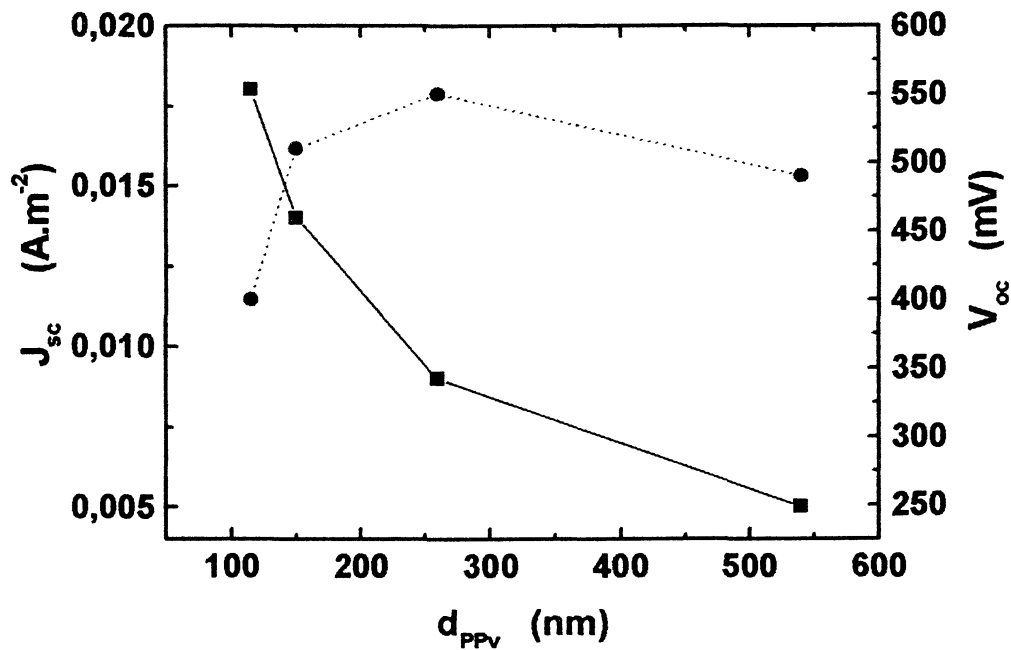


Figura 5.12: Influência de d_{PPy} sobre J_{sc} (■) e V_{oc} (●) de dispositivos TO/PMT(125 nm)/PPy/Al, sob iluminação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $I = 0,8 \text{ W.m}^{-2}$), através do contato de TO.

Nas figuras 5.13 e 5.14, são mostrados os $J(V)$, no escuro e sob radiação branca, para os dispositivos que fornecem maior potência. Nas figuras 5.15 e 5.16, são mostradas a variação de V_{oc} e J_{sc} , com I , para estes mesmos dispositivos.

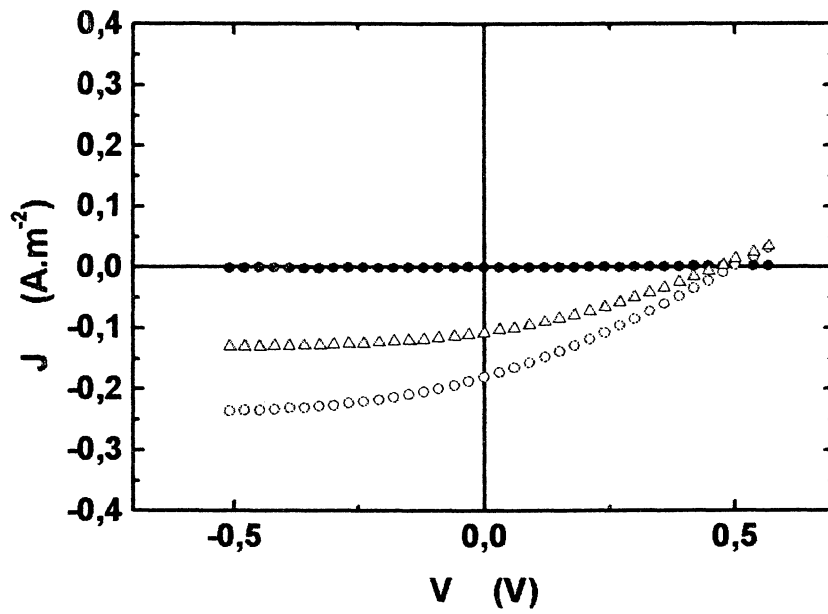


Figura 5.13: $J(V)$ de um dispositivo TO/PPy(120 nm)/PMT(510 nm)/Al, no escuro (círculos fechados), e sob irradiação branca (triângulos: 40 W.m^{-2} ; círculos abertos: 100 W.m^{-2}), sendo a iluminação feita através do TO e $V \equiv V_{Al} - V_{TO}$

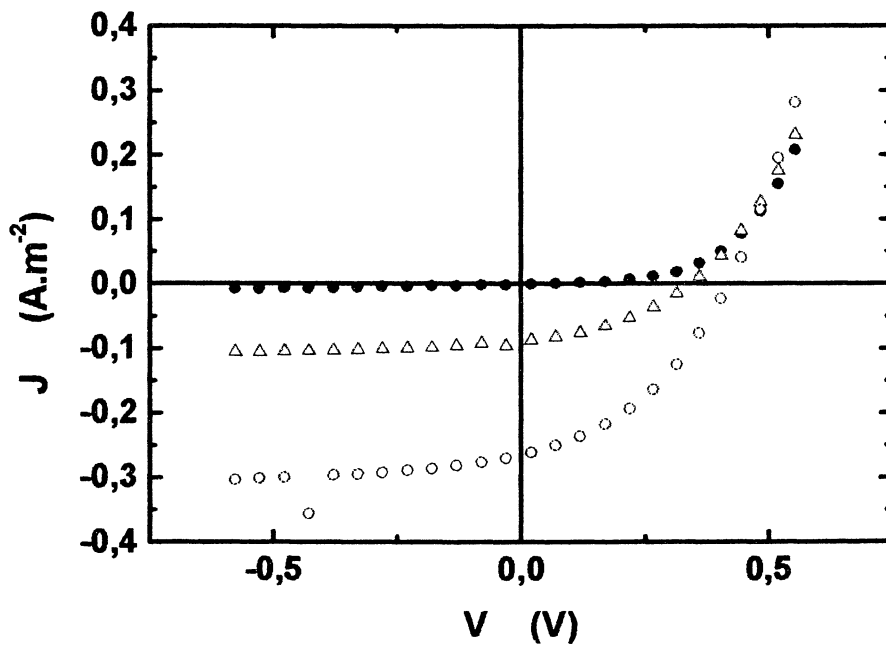


Figura 5.14: $J(V)$ de um dispositivo TO/PMT(125 nm)/PPy(140 nm)/Al, no escuro (círculos fechados), e sob irradiação branca (triângulos: 40 W.m^{-2} ; círculos abertos: 100 W.m^{-2}), sendo a iluminação feita através do TO e $V \equiv V_{TO} - V_{Al}$.

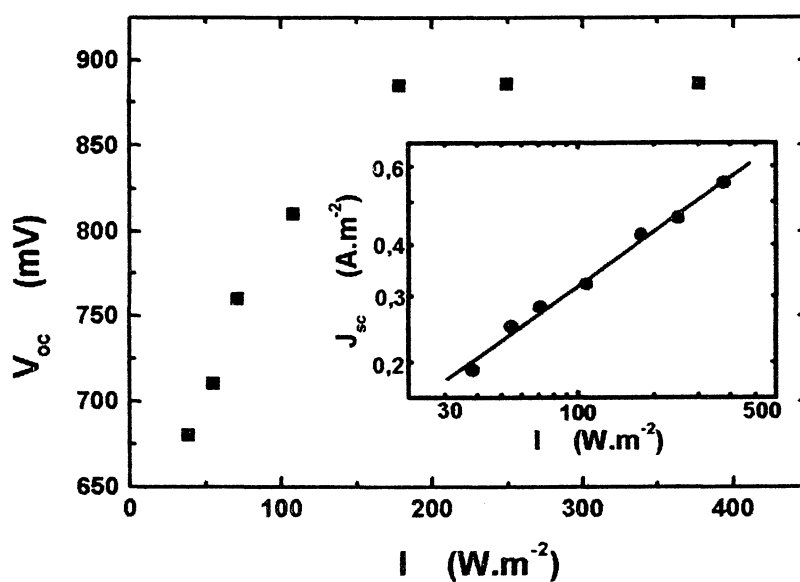


Figura 5.15: Variação de V_{oc} e J_{sc} com a irradiância, para um dispositivo TO/PPy(120 nm)/PMT(510 nm)/Al, sendo a iluminação através do TO

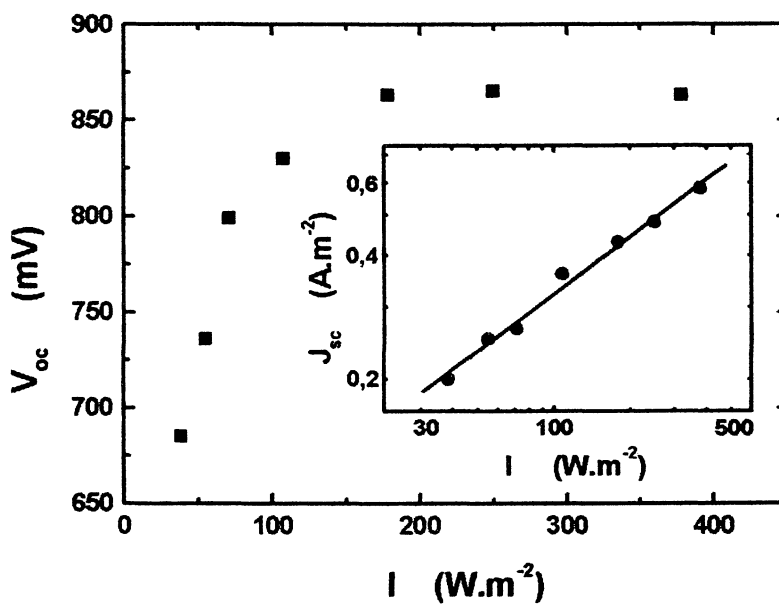


Figura 5.16: Variação de V_{oc} e J_{sc} com a irradiância, para um dispositivo TO/PMT(125 nm)/PPy(140 nm)/Al, sendo a iluminação através do TO.

Na tabela 5.4, são mostrados os valores de FF e η para os dispositivos sob irradiação branca.

Tabela 5.4: FF e η para dispositivos TO/PMT/PPy/Al e TO/PPy/PMT/Al, com iluminação através do TO, para irradiâncias de 40 W.m^{-2} e 100 W.m^{-2} .

Dispositivo	$FF(\%)$		$\eta (\%)$	
	40 W.m^{-2}	100 W.m^{-2}	40 W.m^{-2}	100 W.m^{-2}
TO/PMT(125 nm)/PPy(115 nm)/Al	31	30	0,04	0,03
TO/PPy(120 nm)/PMT(510 nm)/Al	46	41	0,03	0,04

Nas figuras 5.17 e 5.18, são mostrados os valores de $IPCE$ para dispositivos TO/PMT/PPy/Al ($d_{PMT} = 125 \text{ nm}$; $d_{PPy} = 115 \text{ nm}$) e TO/PPy/PMT/Al ($d_{PPy} = 120 \text{ nm}$; $d_{PMT} = 510 \text{ nm}$), respectivamente, com iluminação através do TO. Como estes dispositivos apresentam eficiência não nula na região $\lambda > 600 \text{ nm}$, foram medidas de fotocorrente no intervalo $450 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ e no intervalo $600 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$, para se verificar se as eficiências no intervalo $600 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ seriam as mesmas nos dois casos. Pode ser observado que, quando a medida começa em $\lambda = 600 \text{ nm}$, a eficiência neste intervalo é menor do que quando se faz uma varredura começando em $\lambda = 450 \text{ nm}$.

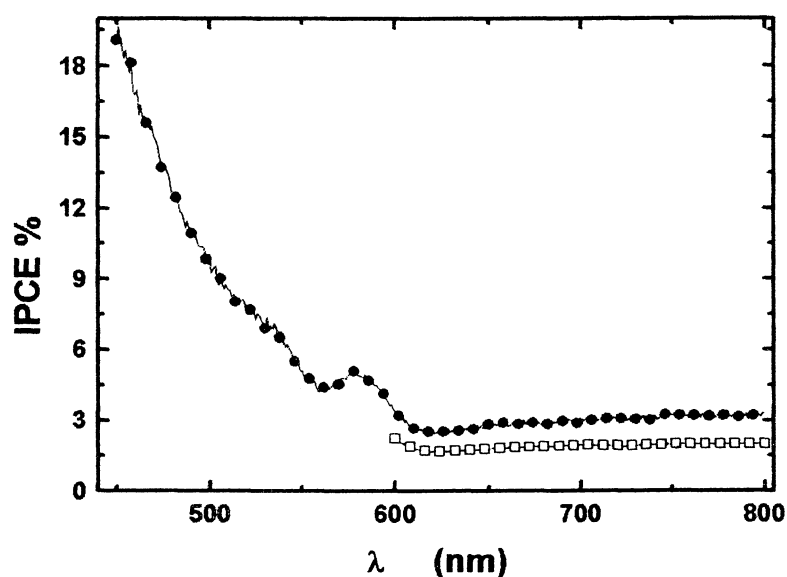


Figura 5.17: IPCE para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al, $d_{PMT} = 125 \text{ nm}$ e $d_{PPy} = 115 \text{ nm}$, com iluminação através do TO, para os intervalos $450 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ e $600 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$.

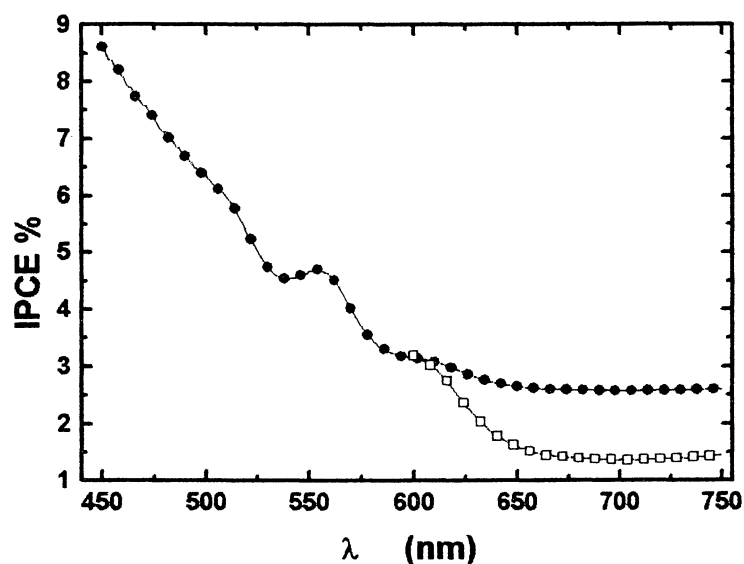


Figura 5.18: : IPCE para um dispositivo TO/PMT/PPy/Al, $d_{PMT} = 125 \text{ nm}$ e $d_{PPy} = 115 \text{ nm}$, com iluminação através do TO, para os intervalos $450 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ e $600 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$.

5.4 – Discussão

O aumento de eficiência observado em dispositivos tendo bicamadas poliméricas como camada ativa, em relação aos resultados obtidos com dispositivos feitos com

monocamadas, se deve aos desníveis energéticos no interior da camada ativa, ocasionados pelos diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização de cada um dos componentes da bicamada. Estes desníveis energéticos contribuem para o aumento da taxa de dissociação de pares elétron-buraco acoplados, ou mesmo para a redistribuição do campo no interior da camada ativa, fazendo com que o potencial intrínseco do dispositivo aumente. O PMT possui um potencial de ionização em torno de 4.5 eV e uma afinidade eletrônica em torno de 2.6 eV¹³. O potencial de ionização do PPy é estimado em 3.7 eV e a afinidade eletrônica em 2.0 eV¹⁵. Desta forma, em bicamadas PMT/PPy e PPy/PMT, cujo diagrama de energia é mostrado na figura 4.19¹⁶, ocorrem estes desníveis energéticos, o que justifica a utilização desta bicamada como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos.

A elevada rugosidade dos filmes de PMT e PPy eletroquimicamente sintetizados sobre TO faz com que a interface entre estes dois polímeros, em bicamadas PMT/PPy e PPy/PMT eletroquimicamente sintetizadas sobre TO, não apresentem uma interface bem definida¹⁴. Os pontos onde ocorrem a descontinuidade energética devido aos diferentes valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica do PMT e do PPy (figura 5.19) não ficam restritos a uma linha bem definida, entre os dois polímeros, mas ficam espalhados por uma região maior. Este fenômeno é semelhante ao que ocorre quando se usam blendas poliméricas como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos. Quando os desníveis energéticos se espalham por uma área maior, a eficiência dos dispositivos aumenta, visto que os portadores de carga oriundos da dissociação de pares elétron-buraco acoplados poderão encontrar caminhos mais curtos para atingir os eletrodos, diminuindo assim a probabilidade de recombinação.

A forma das curvas de *IPCE* têm se mostrado semelhantes, independentemente de que eletrodo esteja sendo iluminado. Este fenômeno foi observado no capítulo anterior e sugere que não somente as interfaces com os eletrodos são responsáveis pela dissociação de éxcitons mas, também o interior da camada ativa. K. Kaneto *et al*¹⁷, investigando bicamadas PPy/PMT eletroquimicamente depositadas sobre Au, observaram que o espectro fotovoltaico dos dispositivos tendo bicamadas PPy/PMT como camada ativa, acompanha a forma do espectro de absorção do PMT. Isto sugere que a geração do pares elétron-buraco ocorre na camada de PMT e a dissociação ocorre devido ao potencial intrínseco do dispositivo. A função do PPy é, portanto, redistribuir campo elétrico no interior do

dispositivo, alterando o potencial intrínseco, de acordo com o diagrama apresentado na figura 5.20.

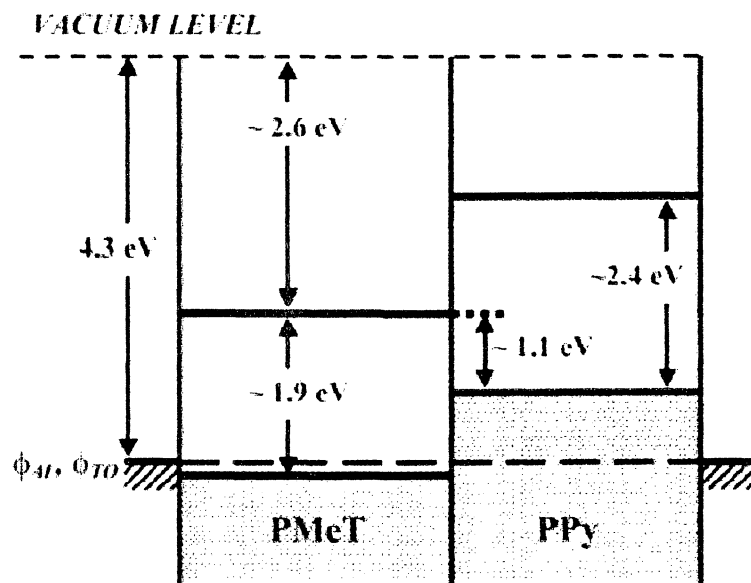


Figura 5.19: Diagrama de energia para bicamadas PMT/PPy, antes do contato entre os materiais. (Figura extraída da referência [15]).

A utilização de PPy como camada intermediária entre o eletrodo e a camada ativa de dispositivos orgânicos, têm aumentando a eficiência dos dispositivos, sugerindo que a inclusão de PPy faz com que a altura de barreira de potencial para injeção de portadores seja diminuída^{18, 19, 20}. A diminuição da altura de barreira de potencial na interface polímero/eletrodo, pode ser entendida com uma alteração na função trabalho do eletrodo, acarretando um aumento no potencial intrínseco do dispositivo. Entretanto, este fenômeno em interfaces eletrodo/PPy não é tão intenso quanto ao observado em dispositivos usando camadas intermediárias de polianilina (PANI), visto que, em dispositivos fotovoltaicos tendo uma bicamada PPy/PANI como camada ativa, a forma das curvas de fotocorrente tiveram a mesma forma das curvas de dispositivos usando exclusivamente PPy²¹. Na figura 5.12, pode-se notar que quando d_{PPy} é maior que 200 nm, o efeito do aumento do potencial intrínseco é suplantado pelos efeitos decorrentes do aumento de espessura: aumento da probabilidade de recombinação e da probabilidade de um portador livre ficar retido em alguma armadilha de carga, fazendo com que a eficiência diminua com d_{PPy} ²². Quando d_{PPy}

está em torno de 100 nm não haverá uma região exclusivamente preenchida por PPy. Entre o PMT e o segundo eletrodo a não existência de uma interface bem definida fará com que esta região tenha forma semelhante a uma blenda de PMT e de PPy. À medida que a d_{PPy} aumenta, esta estrutura semelhante a blenda começará a se deslocar para o interior da camada ativa, surgindo uma camada exclusivamente de PPy. A partir deste valor de espessura o efeito do PPy discutido acima, se faz presente. A influência do PPy na redistribuição interna do campo, reflete-se nas curvas $J(V)$. Como os dois eletrodos têm função trabalho semelhante, a assimetria observada nestas curvas indica que a altura de barreira em uma das interfaces foi alterada. Esta assimetria nas curvas $J(V)$ também se mostra coerente com os resultados de Kaneto *et al*¹⁷.

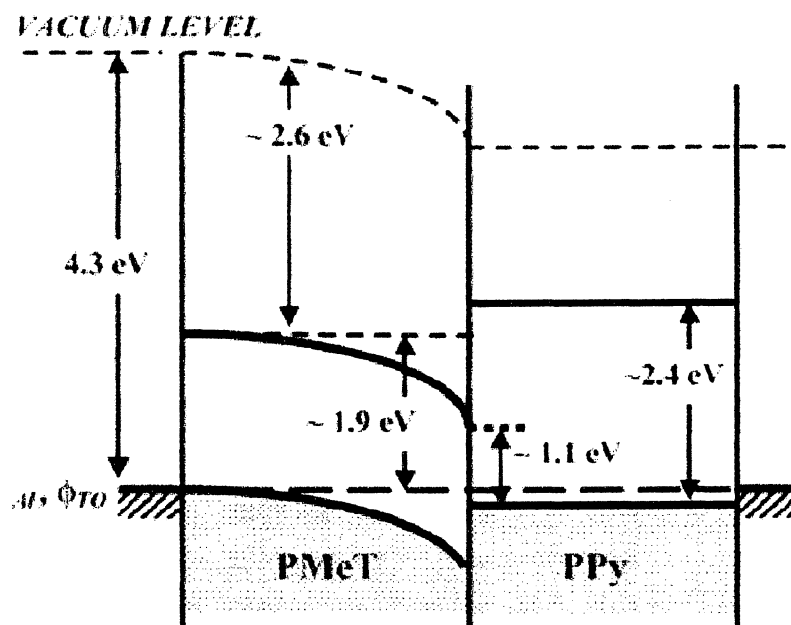


Figura 5.20: Diagrama de energia para bicamada PMT/PPy, depois do contato entre os materiais (Figura extraída da referência [15]).

Ainda tratando-se da forma das curvas de *IPCE*, nota-se que a forma destas curvas depende da sequência de deposição, como pode ser visto na figura 5.3, o que está coerente com os resultados obtidos por S. Ayoub *et al*¹⁴. Como a morfologia dos filmes eletroquimicamente sintetizados é dependente do substrato^{23, 24}, este comportamento pode ser a influência das diferenças morfológicas, tanto na interface entre os polímeros como nas

interfaces entre os polímeros e os eletrodos, ocorridas quando se altera a sequência de deposição.

Na figuras 5.15 e 5.16, nota-se que a V_{oc} satura em um valor próximo a 900 mV. Como foi discutido no capítulo anterior, a V_{oc} , em dispositivos feitos com uma única camada polimérica, não depende somente da diferença entre os valores de função trabalho dos eletrodos, mas também do campo criado pelo acúmulo de carga no interior da camada ativa. Em dispositivos fotovoltaicos feitos com bicamadas, o que mais influencia V_{oc} é a diferença entre o potencial de ionização de um polímero e a afinidade eletrônica do outro polímero^{25, 26, 27}. Entretanto, o valor de saturação de V_{oc} observado em dispositivos com PMT/PPy e PPy/PMT como camada ativa, é aproximadamente igual a diferença entre os valores de potencial de ionização do PPy e do PMT que é de aproximadamente 800 mV, indicando que a interface entre os dois polímeros é eficiente na criação de um potencial intrínseco, responsável pelo aumento de eficiência em relação aos dispositivos feitos com monocamadas de PMT. Como foi discutido em capítulos anteriores, diagrama de bandas planas para polímeros devem ser considerados como uma aproximação. Deste modo, entende-se que o valor de saturação de V_{oc} não seja exatamente igual a diferença entre os potenciais de ionização dos dois polímeros. Além disso, deve-se levar em consideração o efeito do acúmulo de cargas no interior da camada ativa sobre o valor de V_{oc} , como discutido no capítulo anterior. Observa-se, também, que em dispositivos TO/PPy/PMT/Al, o valor de saturação de V_{oc} fica mais próximo da diferença entre os potenciais de ionização dos dois polímeros, o que sugere diferenças morfológicas entre as interfaces PPy/PMT e PMT/PPy. Interfaces PPy/PMT possivelmente apresentam um menor grau de desordem do que as interfaces PMT/PPy, fazendo com que o acúmulo de cargas seja menor, e deste modo, fazendo com que o valor de saturação de V_{oc} seja mais próximo da diferença entre os valores de potencial de ionização dos dois polímeros.

A relação entre J_{sc} e I , para os dispositivos investigados neste capítulo foi semelhante à encontrada nos dispositivos ITO/PMT/Al, $J_{sc} \propto I^{0.5}$, que é característica de semicondutores orgânicos.

As figuras 5.17 e 5.18, mostram que quando a medida começa em $\lambda = 600$ nm, a eficiência no intervalo entre $600 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ é menor do que quando se começa a medida em 450 nm, para os dois tipos de bicamadas investigados neste capítulo. Isto pode

ser causado por processos lentos de recombinação excitônica. Pares elétron-buracos gerados sob iluminação com $\lambda < 600$ nm teriam um tempo de vida maior, de tal modo que quando se mede a fotocorrente gerada sob iluminação com $\lambda > 600$ nm, têm também a contribuição da dissociação dos éxcitons com tempo de vida mais longo.

5.5 - Conclusão

As bicamadas PMT/PPy e PPy/PMT eletroquimicamente depositadas sobre TO não apresentam uma interface bem definida, devido à alta rugosidade dos filmes de PMT e PPy eletroquimicamente depositados sobre TO. Da mesma forma que no capítulo anterior, existe a possibilidade de um portador de carga encontrar um caminho mais curto do que o valor médio da espessura da bicamada, para atingir o eletrodo. Estes caminhos preferenciais, causados pela alta rugosidade das interfaces (entre os dois polímeros entre os polímeros e o eletrodo), fazem com que o aumento da espessura de uma das camadas não acarreta necessariamente uma diminuição na eficiência do dispositivo.

A principal função do PPy é a redistribuição do campo elétrico do dispositivo, fazendo com que o potencial intrínseco aumente, aumentando-se, por consequência, a eficiência destes dispositivos em relação aos dispositivos feitos com monocamadas de PMT.

5.6 - Referências

-
- ¹ M. Onoda, K. Tada, A. A. Zakhidov, K. Yoshino *Thin Solid Films* **331**, 76 (1998).
 - ² P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3855 (2000).
 - ³ K. Nakayama, M. Hiramoto, M. Yokoyama *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1194 (2000).
 - ⁴ C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15 (2001).
 - ⁵ C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, S. Sariciftci **340**, 232 (2001).
 - ⁶ T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens *Thin Solid Films* **403**, 297 (2002).

-
- ⁷ D. Chirvase, Z. Chigurave, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, J. C. Hummelen *Synth. Met.* **138**, 299 (2003).
- ⁸ L. Chen, D. Godovsky, O. Inganäs, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssens, M. Svensson, M. R. Anderson *Adv. Mater.* **12**, 1367 (2000).
- ⁹ A. Dhanabalan, J. K. J. van Duren, P. A. van Jal, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen *Adv. Funct. Mater.* **11**, 255 (2001).
- ¹⁰ M. Jonforsen, I. Ahmad, T. Johansson, J. Larsson, L. S. Roman, M. Svensson, O. Inganäs, M. R. Andersson *Synth. Met.* **119**, 185 (2001).
- ¹¹ A. C. Arias, N. Corcoran, M. Banach, R. H. Friend, J. D. Mackenzie *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1695 (2002).
- ¹² S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, G. E. Jabbour *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2996 (2001).
- ¹³ R. Valaski, A. F. Bozza, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *J. Solid. State. Electrochem.* **4**, 390 (2000).
- ¹⁴ S. Ayoub, B. L. Dias, L. H. Mascaro, L. Micaroni, W. A. Gazotti *e-Polymers* **58**, (2003).
- ¹⁵ R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *Thin Solid Films* **338**, 171 (2001).
- ¹⁶ I. A. Hümmelgen, R. Valaski, L. S. Roman, L. Micaroni, R. M. Q. Mello *Phys. Stat. Sol.* (submetido à publicação).
- ¹⁷ K. Kaneto, S. Takeda, K. Yoshino *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L553 (1985).
- ¹⁸ J. Cao, A. J. Heeger, J. Y. Lee, C. Y. Kim *Synth. Met.* **82**, 221 (1996).
- ¹⁹ S. Radhakrishnan, P. Somani *Mat. Lett.* **37**, 192 (1998).
- ²⁰ J. W. Park, J. H. Lee, J. Y. Lee, S. I. Kho, T. W. Kim *Thin Solid Films* **363**, 259 (2000).
- ²¹ P. A. Kilmartin, G. A. Wright *Electroch. Acta* **46**, 2787 (2001).
- ²² C. Zhao, H. Wang, Z. Jiang *Appl. Surf. Science* **207**, 6 (2003).
- ²³ M. J. Miles, W. T. Smith, J. S. Shapiro *Polymer* **41**, 3349 (2000).
- ²⁴ S. S. Pandey, W. Takashima, K. Kaneto *Thin Solid Film* **438-439**, 206 (2003).
- ²⁵ S. A. Jenekhe, S. Yi *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2635 (2000).
- ²⁶ E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C. J. Brabec, N. S. Saricifci *J. Appl. Phys.* **10**, 5343 (2001).
- ²⁷ E. Kymakis, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga *J. Appl. Phys.* **93**, 1764 (2003).

CAPITULO 6

Utilização da Polianilina Sulfonada em dispositivos fotovoltaicos orgânicos

6.1 - Introdução

Como demonstrado no capítulo anterior, a utilização de multicamadas poliméricas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos é uma alternativa promissora no que se refere ao aumento de eficiência destes dispositivos. O desnível energético causado no interior da camada ativa, devido aos diferentes valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica dos polímeros usados, não somente pode aumentar a taxa de dissociação de pares elétron-buraco, como também podem ocasionar uma redistribuição interna do campo elétrico, provocando um aumento no potencial intrínseco do dispositivo.

Uma estratégia usada para se aumentar a eficiência de dispositivos em monocamadas é a utilização de eletrodos com diferentes valores de função trabalho, como mostrado no capítulo 4. Esta estratégia também se mostrou eficiente no aumento da eficiência em dispositivos TO/PMT/Ni¹. Porém, a utilização de eletrodos poliméricos vêm se mostrando como o método mais eficiente para se aumentar o potencial intrínseco em tais dispositivos. Um dos eletrodos poliméricos mais usados é o (poli(estirenosulfonado) de poli(3,4 – etilenodioxitiofeno) (PEDOT-PSS), cuja fórmulas estruturais são mostradas na figura 5.1.

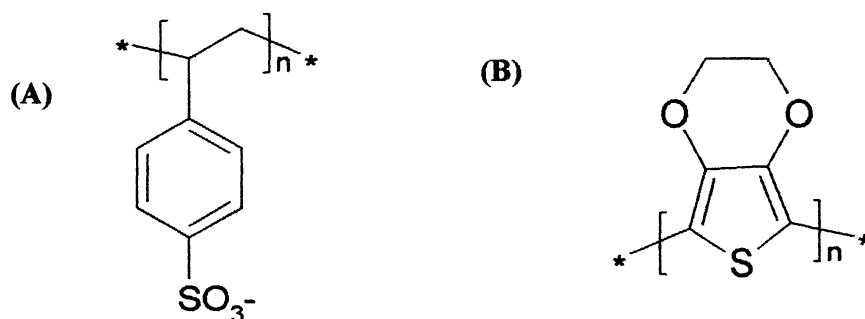


Figura 6.1: Fórmulas estruturais: (A) PSS; (B) PEDOT-PSS.

Em 1998, L. S. Roman *et al*², observaram que a utilização de uma camada de (PEDOT-PSS) entre o contato transparente (ITO) e a camada ativa de fotodiodos fazia com que a eficiência destes dispositivos aumentasse. Em 1999, L. S. Roman *et al*³ observaram que em diodos tendo como camada ativa o (poli(2-metoxi, 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenilene vinilene)) (MEH-PPV), a utilização do PEDOT-PSS como camada intermediária, faz com que a corrente elétrica seja limitada por carga espacial, enquanto que em diodos sem o PEDOT-PSS, a corrente elétrica é limitada pelos contatos. Este comportamento sugere que a utilização do PEDOT-PSS diminui a barreira de potencial para a injeção de portadores entre o contato e o MEH-PPV. Posteriormente, T. M. Brown *et al*⁴ concluíram que a utilização do PEDOT-PSS faz com que a barreira de potencial para a injeção de portadores positivos entre o ITO e a camada ativa, seja diminuída. O efeito pode ser entendido como se fosse uma diminuição da função trabalho do eletrodo, fazendo com que a injeção de portadores positivos na banda de valência da camada ativa, seja facilitada. Além disso, o PEDOT-PSS oferece a vantagem de ser transparente, podendo ser produzido também por métodos eletroquímicos⁵. Métodos eletroquímicos podem ser utilizados para se dopar contatos de PEDOT-PSS, mesmo quando estes contatos forem feitos por métodos químicos⁶.

A utilização de filmes de polianilina entre um eletrodo de ITO e uma camada polimérica tem sido responsável pelo aumento de eficiência em dispositivos emissores de luz orgânicos^{7, 8}. Contatos ITO/PANI apresentaram uma menor degradação do que contatos de ITO, fazendo com que a reprodutibilidade dos dispositivos fosse maior⁹. Estes resultados sugerem que a presença de um filme de polianilina produz efeito semelhante à utilização de filmes de PEDOT-PSS, isto é, produz um abaixamento na altura de barreira de potencial para a injeção de portadores positivos em relação a uma interface ITO/polímero. J. Sun *et al*¹⁰ observaram que o uso de polianilina sulfonada também melhorava a injeção de portadores positivos de carga, aumentando-se deste modo a eficiência dos dispositivos.

Recentemente, R. M. Q. Mello *et al*¹¹ observaram que filmes de polianilina sulfonada (SPAN), obtidos por métodos eletroquímicos, produzem contatos ôhmicos com metais como Al, Au e Cu. L. S. Roman *et al*¹², observaram que a utilização de filmes de SPAN, eletroquimicamente sintetizados, como camada intermediária entre eletrodos de TO e filmes de poli(3-hexiltiofeno) (PHT), faz com que a injeção de portadores positivos entre

o TO e o PHT seja facilitada, de modo semelhante ao que ocorre quando da inclusão de uma camada de PEDOT-PSS.

A ocorrência de contatos ôhmicos entre TO e SPAN sugere um aumento do potencial intrínseco no interior do dispositivo fotovoltaico orgânico. Os resultados deste capítulo, reforçam esta idéia, visto que dispositivos usando-se SPAN como camada intermediária, tiveram uma eficiência maior do que os dispositivos feitos com uma única camada de PMT.

6.2 – Caracterização dos filmes de SPAN

Na tabela 6.1, são mostrados os valores de espessura e rugosidade para filmes de SPAN depositados sobre TO. Na tabela 6.2, têm-se estes valores para filmes de SPAN sobre Au. Os filmes de SPAN foram obtidos por método potencioestático, sendo a espessura controlada pelo tempo de deposição. Os detalhes experimentais da fabricação destes filmes de SPAN, estão colocados na secção 2.11.4.

Tabela 6.1: d_{SPAN} e R_a sobre TO, em função do tempo de deposição. A deposição foi feita por método potencioestático.

tempo de deposição (s)	d (nm)	R_a (nm)
600	$(8 \pm 1) \times 10^1$	$(10 \pm 2) \times 10^0$
800	$(12 \pm 1) \times 10^1$	$(10 \pm 6) \times 10^0$
1000	$(12 \pm 1) \times 10^1$	$(10 \pm 3) \times 10^0$
1300	$(15 \pm 1) \times 10^1$	$(10 \pm 2) \times 10^0$
1500	$(20 \pm 1) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$

Na figura 6.2, é o mostrado o $I(V)$ característico de um dispositivo Au/SPAN/Al, onde $d_{SPAN} = 160$ nm. Os dispositivos Au/SPAN/Al apresentaram o mesmo comportamento ôhmico, independentemente da espessura da SPAN.

Tabela 6.2: d_{SPAN} e R_a sobre Au, em função do tempo de deposição. Da mesma forma que no caso anterior, a deposição foi feita por método potenciostático.

tempo de deposição (s)	d (nm)	R_a (nm)
1000	$(9 \pm 1) \times 10^1$	$(8 \pm 1) \times 10^0$
1500	$(16 \pm 2) \times 10^1$	$(9 \pm 1) \times 10^0$
2000	$(20 \pm 2) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$
2500	$(26 \pm 2) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$

A resistência dos dispositivos que apresentam comportamento ôhmico pode ser estimada através do gráfico $I(V)$, através da relação:

$$R = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1} \quad 6.1$$

No valor da resistência estimado através da expressão 6.1, estão incluídas as resistências de contatos. Deste modo assumimos que:

$$R = 2r_c + R_f \quad 6.2$$

onde r_c é a resistência de contato e R_f é a resistência do filme polimérico¹¹.

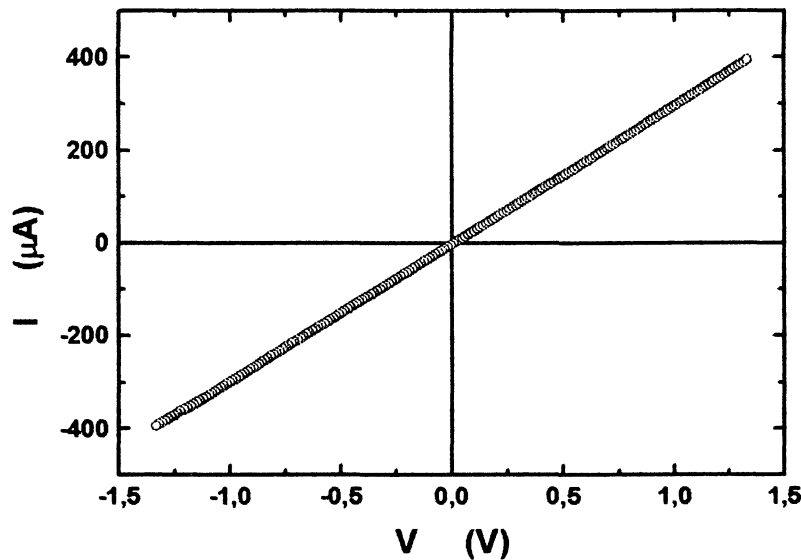


Figura 6.2: $I(V)$ para um dispositivo Au/SPAN/Al, sendo $d_{SPAN} = 160$ nm e $V \equiv V_{Au} - V_{Al}$.

Na figura 6.3, é mostrada a variação de R com d_{SPAN} , para dispositivos Au/SPAN/Al, que apresentam um comportamento ôhmico. Desta forma, pode se fazer a extrapolação desta relação e se determinar o valor de R para $d = 0$. Este valor de R , segundo a relação 6.2, será duas vezes o valor de r_c . Estimando-se r_c , pode-se estimar o valor de R_f , e conseqüentemente a resistividade dos filmes de SPAN, usando-se a relação:

$$R_f = \rho \frac{d}{A} \quad 6.3$$

onde ρ é a resistividade, d a espessura do filme e A a área de contato. Os filmes de SPAN apresentam $\rho = (1,1 \pm 0,3) \times 10^3 \Omega.m$.

Na figura 6.4, é mostrado o $I(V)$ para um dispositivo TO/SPAN/Al, sendo $d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$.

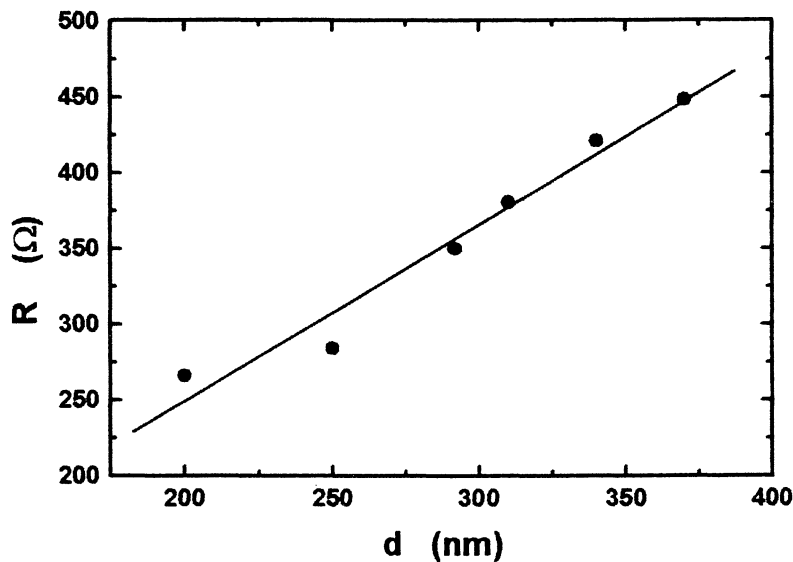


Figura 6.3: R em função de d_{SPAN} , em dispositivos Au/SPAN/Al.

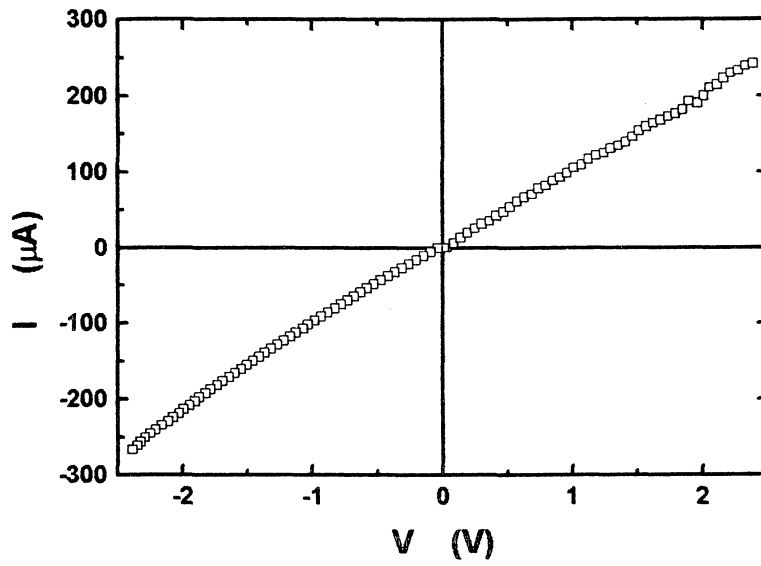


Figura 5.4: $I(V)$ para um dispositivo TO/SPAN/Al, sendo $d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$ e $V \equiv V_{TO} - V_{Al}$.

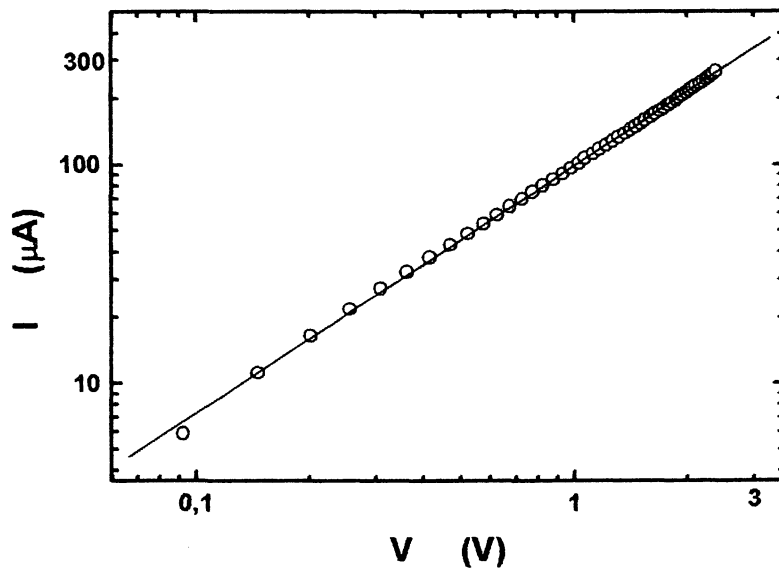


Figura 6.5: Região da figura 6.4, com TO positivamente polarizado, na escala log-log. A linha escura representa o ajuste linear.

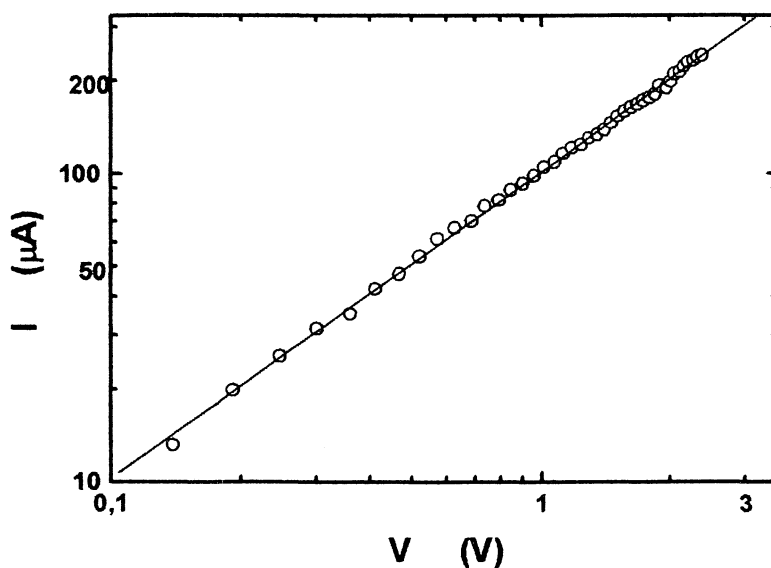


Figura 5.6: Região da figura 5.4, com Al positivamente polarizado, na escala *log-log*. A linha escura representa o ajuste linear.

Na figura 6.5, é mostrada a região da figura 6.4, com TO positivamente polarizado, na escala *log-log* e na figura 6.6, a região com Al positivamente, também na escala *log-log*. Em ambos casos, o coeficiente angular da reta de ajuste é aproximadamente igual a 1, indicativo de comportamento ôhmico.

Na figura 6.7, é apresentada uma micrografia de microscopia de força atômica, para um filme de SPAN sobre TO, sendo $d_{\text{SPAN}} = 122 \text{ nm}$. Pode ser observado nesta figura que em certas regiões do filme de SPAN ocorre a formação de grânulos de SPAN (regiões mais claras). Este comportamento pode ser influenciado pela rugosidade do substrato de TO.

6.3 – Dispositivos Fotovoltaicos TO/SPAN/PMT/Al

Os dispositivos TO/SPAN/PMT/Al foram feitos variando-se tanto a espessura da SPAN, como do PMT. Da mesma forma que no capítulo 4, a eficiência dos dispositivos cresceu com a espessura do PMT, mantendo-se a espessura da SPAN constante, até a

espessura do PMT atingir um determinado valor, a partir do qual, a eficiência passou a diminuir. Da mesma forma, a relação da espessura da SPAN com a eficiência também apresentou esta tendência.

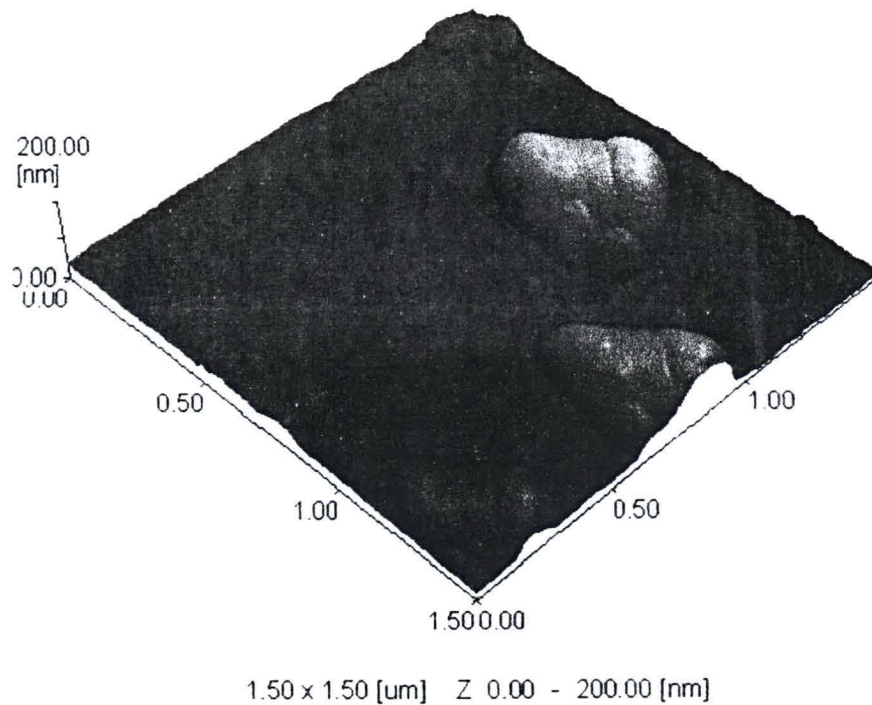


Figura 6.7: Micrografia de microscopia de força atômica de um filme de SPAN sobre TO, sendo d_{SPAN} 122nm. As micrografias foram obtidas pela professora Lucimara S. Roman.

Na tabela 6.3, têm-se d_{PMT} em função da densidade de carga usada em sua eletropolimerização (Q_{PMT}) sobre a estrutura TO/SPAN, para as diversas d_{SPAN} usadas. Na tabela 6.4, têm-se os valores de R_a para estes filmes de PMT. Para $Q_{PMT} = 50 \text{ mC.cm}^{-2}$, sendo d_{SPAN} superior a 122 nm, a eletropolimerização do PMT não ocorreu. Pode ser observado que para um determinado Q_{PMT} , d_{PMT} apresenta pequena variação com d_{SPAN} .

Tabela 6.3: d_{PMT} para filmes de PMT sobre TO/SPAN, em função da densidade de carga usada na eletropolimerização e em função de d_{SPAN} . (* não houve deposição de PMT)

d_{SPAN} (nm)	Q_{PMT} (mC.cm ⁻²)		
	100	75	50
79	$(23 \pm 1) \times 10^1$	$(18 \pm 1) \times 10^1$	$(15 \pm 2) \times 10^1$
119	$(23 \pm 1) \times 10^1$	$(18 \pm 1) \times 10^1$	$(16 \pm 2) \times 10^1$
122	$(23 \pm 1) \times 10^1$	$(18 \pm 1) \times 10^1$	*
153	$(23 \pm 1) \times 10^1$	$(20 \pm 1) \times 10^1$	*

Tabela 6.4: R_a para filmes de PMT sobre TO/SPAN, em função da densidade de carga usada na eletropolimerização e em função de d_{SPAN} . (* não houve deposição de PMT).

d_{SPAN} (nm)	Q_{PMT} (mC.cm ⁻²)		
	100	75	50
79	$(2 \pm 1) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$
119	$(2 \pm 1) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$
122	$(3 \pm 1) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$	*
153	$(3 \pm 1) \times 10^1$	$(2 \pm 1) \times 10^1$	*

Na figura 6.8, é mostrado o *IPCE* para três dispositivos TO/SPAN/PMT/Al, com iluminação através do TO, com diferentes d_{SPAN} e com d_{PMT} aproximadamente igual para todos os dispositivos. Na figura 6.9, é mostrado o *IPCE*, para iluminação através do TO e do Al, para um dispositivo TO/SPAN/PMT/Al, sendo $d_{PMT} = 189$ nm e $d_{SPAN} = 122$ nm. Na figura 6.10, o mesmo gráfico, para $d_{PMT} = 205$ nm e $d_{SPAN} = 122$ nm. As curvas de *IPCE* têm a mesma forma, independentemente do eletrodo que está sendo iluminado.

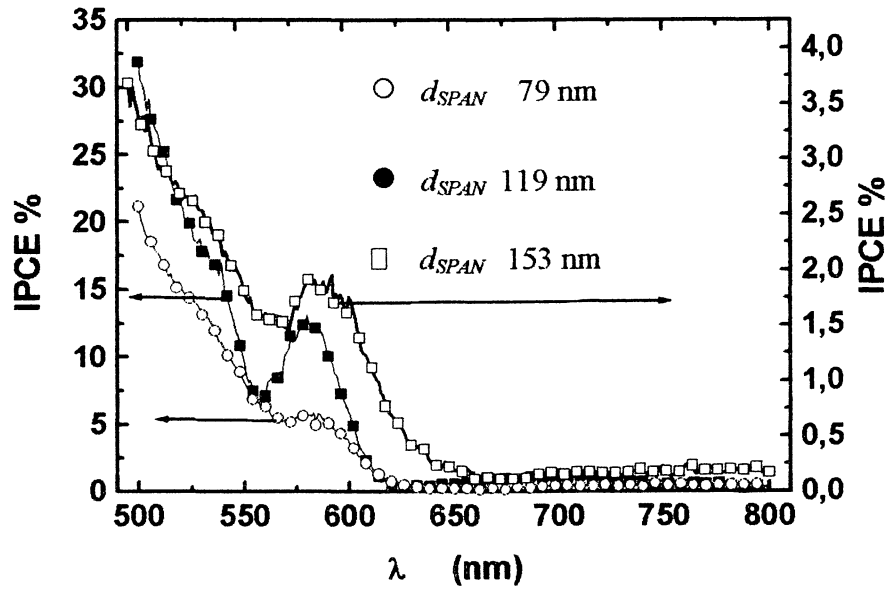


Figura 6.8: IPCE para dispositivos TO/SPAN/PMT/Al, iluminação através do TO, variando-se d_{SPAN} mantendo-se d_{PMT} em torno de 190 nm.

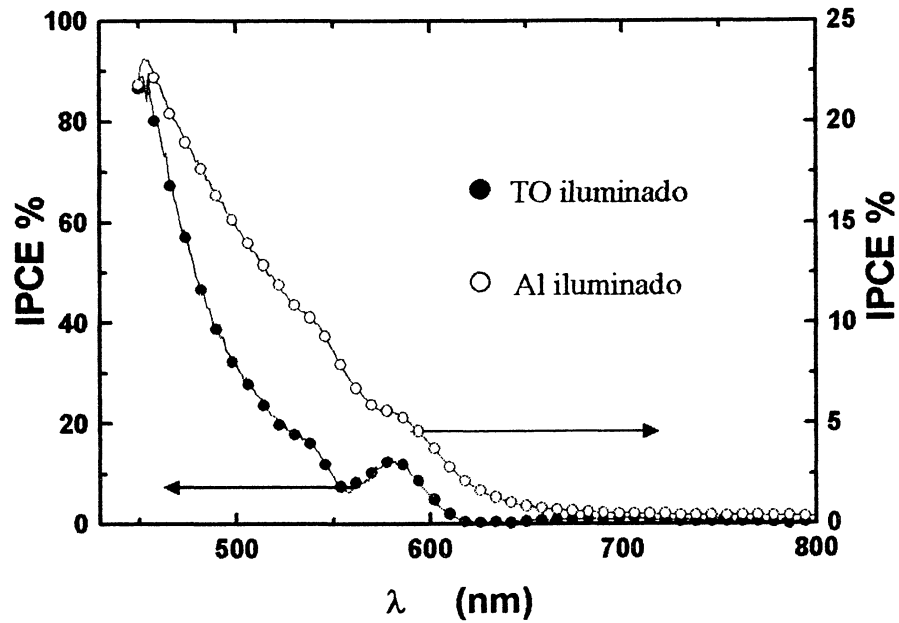


Figura 6.9: IPCE para dispositivos TO/SPAN/PMT/Al, iluminação através do TO e do Al, para d_{SPAN} 122 nm e d_{PMT} 189 nm.

Na figura 6.11, é mostrado o efeito da variação de d_{PMT} , em dispositivos com d_{SPAN} constante.

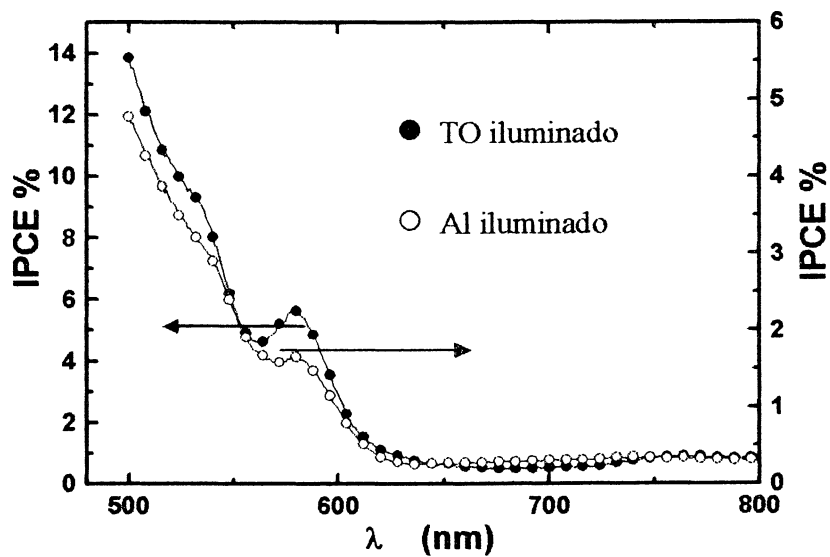


Figura 5.10: IPCE para dispositivos TO/SPAN/PMT/Al, iluminação através do TO e do Al, para d_{SPAN} 122 nm e d_{PMT} 235 nm.

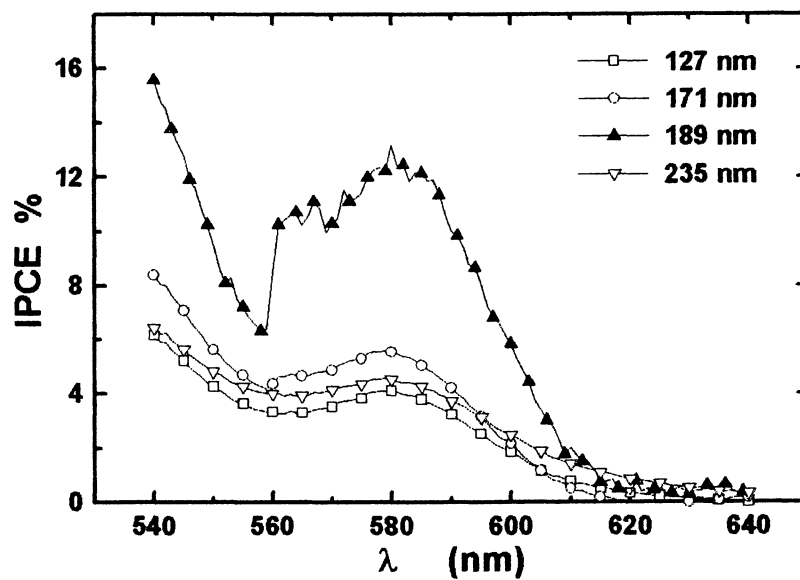


Figura 6.11: IPCE para dispositivos TO/SPAN/PMT/Al, iluminação através do TO, para d_{SPAN} 122 nm e para diferentes d_{PMT} .

Na figura 6.12, é mostrada a curva $J(V)$, no escuro e sob iluminação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W/m}^2$), para um dispositivo TO/SPAN/PMT/Al, com $d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$ e $d_{PMT} = 189 \text{ nm}$. A iluminação foi feita através do contato de TO.

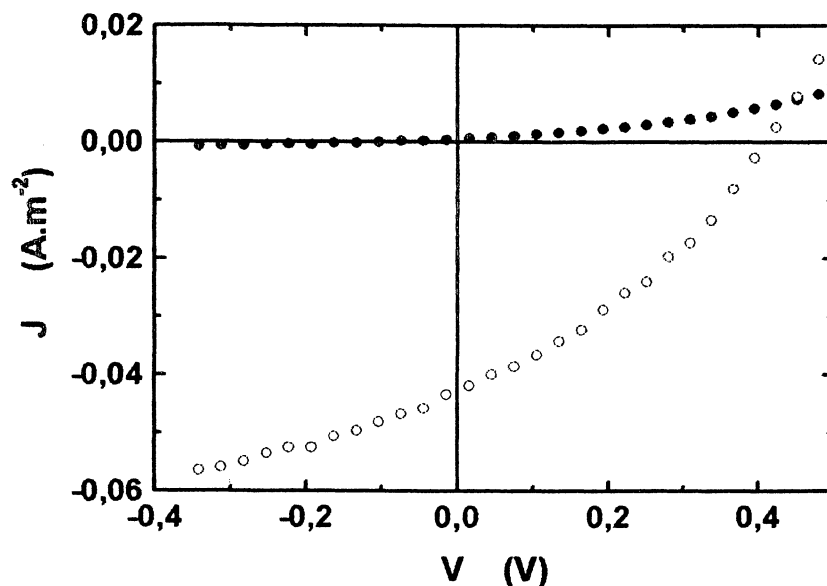


Figura 6.12: $J(V)$, no escuro e sob iluminação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W.m}^{-2}$) para um dispositivo TO/SPAN/PMT/Al, sendo $d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$ e $d_{PMT} = 189 \text{ nm}$, sendo $V \equiv V_{TO} - V_{Al}$. A iluminação foi feita através do contato de TO. (●) medida no escuro, (○) medida sob iluminação).

Na tabela 6.5, são mostrados os valores médios de $IPCE$ para todos os dispositivos investigados neste trabalho, em função de d_{SPAN} e d_{PMT} . Na tabela 6.6, são mostrados os valores de eficiência de conversão para estes dispositivos. Estes valores foram obtidos sob iluminação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W.m}^{-2}$), sendo a iluminação feita através do eletrodo de TO.

Tabela 6.5: IPCE para os dispositivos TO/SPAN/PMT/Al investigados neste trabalho. Os valores foram obtidos sob iluminação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W.m}^{-2}$), sendo a iluminação feita através do eletrodo de TO. (não houve deposição de PMT).*

d_{PMT} (nm)	d_{SPAN} (nm)			
	79	119	122	153
160	1,1 %	1,6 %	*	*
189	5,6 %	12,1 %	12,2 %	1,8 %
235	3,2 %	5,2 %	5,1 %	0,3 %

Tabela 6.6: Eficiência de conversão de potência para os dispositivos TO/SPAN/PMT/Al investigados neste trabalho. Os valores foram obtidos sob iluminação monocromática ($\lambda = 580 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W.m}^{-2}$), sendo a iluminação feita através do eletrodo de TO. (não houve deposição de PMT).*

d_{PMT} (nm)	d_{SPAN} (nm)			
	79	119	122	153
160	0,08 %	0,14 %	*	*
189	0,33 %	0,78 %	0,81 %	0,15 %
225	0,08 %	0,51 %	0,52 %	0,01 %

Os valores mostrados nas tabelas 6.5 e 6.6 mostram que a maior eficiência é obtida em dispositivos com d_{SPAN} 122 nm e d_{PMT} 189 nm.

Os dispositivos TO/SPAN/PMT/Al com as maiores eficiências foram investigados sob irradiação branca. Na figura 6.13, é mostrada a variação da voltagem de circuito aberto destes dispositivos com a irradiância e na figura 6.14, a variação da densidade de corrente de curto-circuito com a irradiância, na escala log-log. A voltagem de circuito aberto satura em um valor aproximadamente igual a 900 mV. A densidade de corrente de circuito aberto mostra uma relação com a irradiância dada pela expressão: $J_{sc} \propto I^\beta$, sendo $\beta \approx 0.5$.

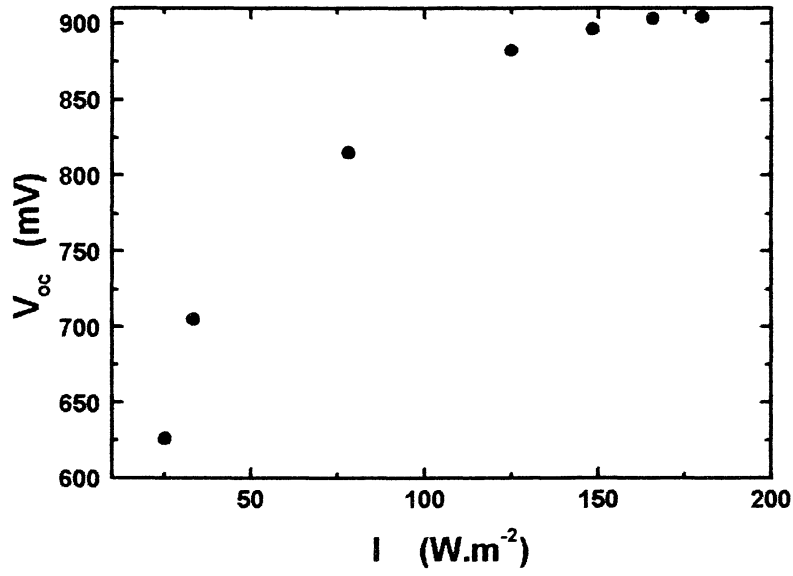


Figura 6.13: Variação da V_{oc} em função da irradiância espectral, para um dispositivo TO/SPAN/PMT/Al ($d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$, $d_{PMT} = 189 \text{ nm}$), com iluminação através do contato de TO.

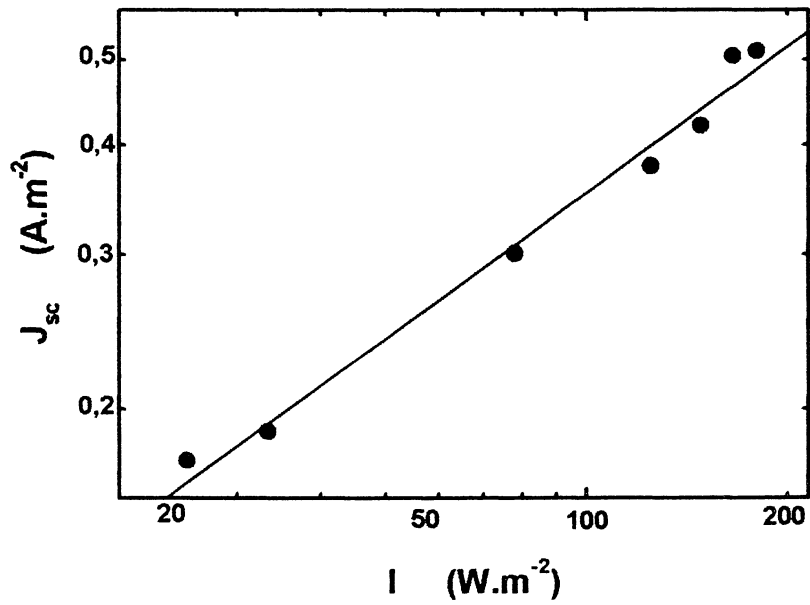


Figura 6.14: Variação da J_{sc} em função da irradiância espectral, para um dispositivo TO/SPAN/PMT/Al ($d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$, $d_{PMT} = 189 \text{ nm}$), com iluminação através do contato de TO.

Na figura 6.15, são mostradas micrografias de microscopia de força atômica de filmes de PMT com diferentes espessuras sobre TO/SPAN.

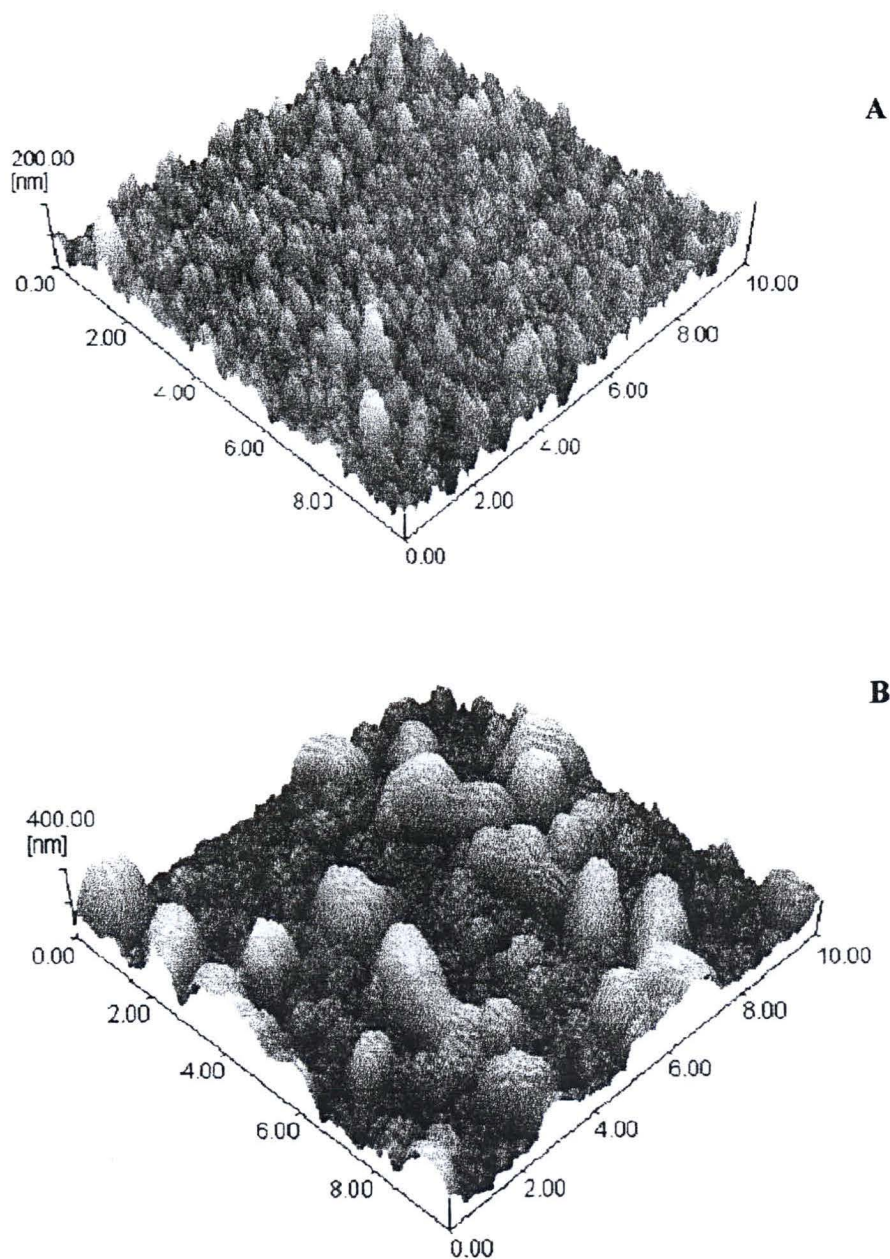


Figura 6.15: Micrografia de microscopia de força atômica de um filme de PMT sobre TO/SPAN: (A) $d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$, $d_{PMT} = 160 \text{ nm}$, (B) $d_{SPAN} = 122 \text{ nm}$, $d_{PMT} = 189 \text{ nm}$.

Na figura 6.15 (A) observa-se novamente que a eletropolimerização do PMT ocorre preferencialmente em determinados pontos da superfície da SPAN. Muito embora o filme de PMT cubra toda a superfície da SPAN, em determinados pontos ocorre a formação de grânulos (partes mais claras da micrografia). À medida que a espessura do filme de PMT aumenta, o tamanho dos grânulos tende a aumentar (partes mais claras da figura 6.15 (B)).

6.4 – Discussão

O aumento de condutividade de um filme polimérico pode ser conseguido através de um processo de dopagem. O processo de dopagem consiste da inserção de íons no filme polimérico, fazendo com que as cadeias poliméricas, que tendem a apresentar uma estrutura conformacional helicoidal, adotem uma estrutura mais plana, melhorando-se o processo de condução entre cadeias e diminuindo a torção de anéis, dentro de uma mesma cadeia¹³. A polianilina sulfonada apresenta a vantagem de ser “auto-dopada”¹⁴. A presença de grupos SO_3H dissocia os hidrogênios ligados ao nitrogênio, na polianilina, originando estruturas quinoidais, na cadeia polimérica^{15, 16}, fazendo com que o polímero se torne condutor. A presença de grupos SO_3H , muito embora afete a distribuição de estados energéticos em uma cadeia, não enfraquece a ligação entre as unidades componentes desta cadeia, fazendo com que, em uma solução, as cadeias não se dissolvam mas, ao contrário, apresentem uma estrutura dendrítica^{17, 18}. A polianilina sulfonada portanto, apresenta a característica de auto-dopagem, não perdendo com isto, a estabilidade mecânica, isto é, sem uma enfraquecimento das ligações entre as unidades componentes de uma cadeia. A estabilidade mecânica das cadeias, aliada a redistribuição de cargas dentro de uma mesma cadeia favorece a organização espontânea das cadeias¹⁹.

As características dos filmes de polianilina são fortemente dependentes das condições de síntese^{20, 21, 22}. Deste modo, a variação do íon usado numa deposição eletroquímica afeta as características elétricas e morfológicas do filme de PANI²¹. No presente trabalho, não foi possível depositar filmes segundo o processo descrito na contribuição de R. Q. M. Mello *et al*¹¹ por causa de resistividade do eletrodo de TO (na citada contribuição a deposição foi feita somente sobre eletrodos metálicos) sendo necessária a inclusão de LiClO_4 e de HClO_4 no eletrólito. Neste método de

eletropolimerização, os filmes de SPAN são dopados com íons ClO_4^- , sendo necessário se dedopar estes filmes, antes da utilização. A retirada de íons do interior de um filme polimérico não produz uma mudança de morfologia no filme¹³, de modo tal que os sítios ocupados por estes íons ficarão vazios, aumentando-se assim a distância entre cadeias. Este aumento da distância entre cadeias fará com que a resistividade destes filmes sejam maiores, o que está coerente com a observação de que os filmes de SPAN usados neste trabalho apresentaram uma resistividade uma ordem de grandeza maior do que a dos filmes usadas na contribuição de R. Q. M. Mello *et al*¹¹.

Filmes de SPAN obtidos por métodos eletroquímicos tendem a apresentar uma estrutura helicoidal²³, fazendo com que surjam grânulos na superfície do filme, à medida que o processo de deposição continua²¹. A tendência de formação de grânulos, na superfície de filmes de SPAN, pode ser observada na figura 6.7. Esta tendência de formar grânulos faz com que a rugosidade dos filmes de SPAN seja maior do que a do filme de TO. A R_a dos filmes de TO ficou em torno de 6 nm, enquanto a dos filmes de SPAN foi superior a 10 nm, como pode ser visto na tabela 6.1. Muito embora os filmes de SPAN não tenham conseguido diminuir a rugosidade dos filmes de TO, do ponto de vista morfológico apresentam a vantagem de diminuir a ocorrência de curto-circuitos. Os pontos de maior rugosidade do TO, muitas vezes, perfuram a camada polimérica ativa de um dispositivo, fazendo com que ocorram curto-circuitos. Além disso, os filmes de SPAN apresentam uma alta transmitância, na região visível do espectro, para as espessuras usadas neste trabalho (figura 2.11).

A altura de barreira de potencial para injeção de portadores de carga numa interface eletrodo/polímero sofre influência da redistribuição de cargas que ocorre logo após o contato dos dois materiais, como foi analisado em capítulos anteriores. Muitas vezes, ocorre a formação de dipolos na interface, fazendo com que não haja um nivelamento dos níveis de vácuo na interface^{24, 25}. O não nivelamento dos níveis de vácuo pode ser atribuído ao movimento limitado do nível de Fermi do semicondutor orgânico. Em um material com uma grande densidade de estados intermediários dentro da banda proibida, densidade esta causada por um grande número de defeitos estruturais ou impurezas, o nível de Fermi terá mais dificuldade para se mover, não proporcionando um alinhamento dos níveis de vácuo, numa interface eletrodo/semicondutor orgânico²⁶.

Entretanto, a utilização de materiais como o PEDOT-PSS e a SPAN, como camada intermediária entre o eletrodo e a camada ativa de um dispositivo, faz com que a altura de barreira de potencial para injeção de portadores positivos do eletrodo para a camada ativa seja diminuída. Em um eletrodo, a distribuição eletrônica não termina abruptamente na interface, sendo que a sua extremidade se estende para fora do eletrodo, afetando a redistribuição de cargas na interface, quando o eletrodo é posto em contato com semicondutor. N. Koch *et al*²⁷ ressaltam que as moléculas adsorvidas de PEDOT-PSS diminuem os efeitos desta extremidade da distribuição eletrônica, facilitando a injeção de portadores.

A diminuição da altura de barreira de potencial para injeção de portadores positivos tem se mostrado dependente do nível de dopagem do polímero colocado entre o eletrodo e a camada ativa de um dispositivo. À medida que a densidade de dopantes no polímero que serve como camada intermediária aumenta, a injeção de portadores de carga é mais facilitada^{28, 29}. Quando a concentração de dopantes aumenta, melhora-se o transporte entre cadeias, como discutido anteriormente, compensando-se de certa forma, o efeito de defeitos estruturais no polímero²⁶. Assim, de acordo com A. J. Mäkinen *et al*²⁶, o nível de Fermi terá maior facilidade para se mover, proporcionando um melhor alinhamento dos níveis de vácuo numa interface eletrodo/SPAN.

W. Lee *et al*³⁰, investigando as propriedades de transporte de carga em filmes de polianilina sulfonada, ressaltam que a presença de grupos SO_3^- faz com que a interação entre cadeias seja fortalecida, diminuindo desta forma a densidade de estados próximos ao nível de Fermi, devido a defeitos estruturais, o que facilitaria o movimento do nível de Fermi. Portanto, a presença de grupos SO_3H na polianilina sulfonada não somente origina o fenômeno de auto-dopagem, como também melhora a interação entre cadeias, sendo o principal responsável pelo comportamento ôhmico apresentado em interfaces metal/SPAN e TO/SPAN, mostrados neste trabalho e na contribuição de R. Q. M. Mello *et al*¹¹. Este comportamento ôhmico, causado pelo abaixamento da altura de barreira de potencial na interface eletrodo/SPAN, causa um aumento do potencial intrínseco dos dispositivos fotovoltaicos, aumentando sua eficiência.

S. Yun *et al*³¹, investigando a deposição de filmes de PANI por método potenciostático, sobre eletrodos de Pt, observaram que o mecanismo de deposição não é o

mesmo, durante todo o processo. O processo de nucleação, nos primeiros estágios da deposição, produz oligômeros com comprimento de cadeia mais curtos do que nos estágios posteriores. Nesta contribuição, também é sugerido que a morfologia dos filmes de PANI potenciostaticamente depositados varia à medida que o processo de deposição continua. Isto é, as camadas superiores de PANI podem ter uma morfologia diferente das camadas inicialmente depositadas. Este comportamento pode estar ocorrendo também com os filmes de SPAN, obtidos pelo método potenciostático. A diferença de morfologia entre as primeiras camadas e as camadas posteriores, sendo as primeiras camadas caracterizadas por cadeias mais curtas, pode ser uma das causas da relação entre a eficiência dos dispositivos investigados neste capítulo e a espessura de SPAN (figura 6.8). Filmes com d_{SPAN} inferior a 100 nm, seriam caracterizados por cadeias de menor comprimento, fazendo com que o transporte de portadores de carga seja mais difícil do que em filmes com d_{SPAN} superior a 119 nm. Entretanto, quando d_{SPAN} é superior a 150 nm, o aumento da resistência do eletrodo TO/SPAN faz com que a eficiência do dispositivo diminua.

Na figura 6.15, pode ser observada a irregularidade da superfície de um filme de PMT depositado sobre TO/SPAN. A morfologia irregular do filme de PMT faz com que a área efetiva do contato metálico, posteriormente depositado, aumente. O aumento da área efetiva do contato faz com que a densidade de portadores de carga ejetados para o circuito externo aumente. Outra consequência da morfologia irregular da superfície do PMT é a ocorrência de caminhos mais curtos para um portador de carga percorrer até o eletrodo. Os valores de espessura dos filmes de PMT são valores médios, que apresentam um desvio médio na ordem de 10% do valor da espessura, como pode ser observado na tabela. Portanto, é possível que o portador de carga encontre no interior do filme, caminhos mais curtos do que o valor médio da espessura³². O aumento da eficiência dos dispositivos com a espessura do PMT pode ser explicado pelo aumento da quantidade de radiação absorvida e pela influência destes caminhos mais curtos dentro da amostra. O caminho que um portador de carga percorre até o eletrodo pode ser bem menor do que o valor médio da espessura do filme. À medida que d_{PMT} aumenta, entretanto, estes caminhos preferenciais para os portadores de carga, se tornarão gradativamente mais longos, diminuindo-se assim a eficiência dos dispositivos.

A V_{oc} de um dispositivo fotovoltaico está relacionado com a diferença de valores entre as funções de trabalho dos eletrodos, bem como com a densidade de cargas acumuladas no interior da camada ativa, como foi discutido em capítulos anteriores. Nos dispositivos investigados neste capítulo, os eletrodos têm praticamente a mesma função trabalho, no entanto apresentando um valor de saturação para V_{oc} em torno de 900 mV, como pode ser visto na figura 6.13. A inclusão da SPAN como camada intermediária, faz com que haja uma redistribuição do campo no interior do dispositivo, fazendo com que o potencial intrínseco aumente, aumentando também o valor de saturação para V_{oc} . A forma das curvas *IPCE*, que se mostram independente de que eletrodo esteja sendo iluminado, é mais um indicativo de que os fenômenos no interior da camada ativa são mais relevantes do que aqueles que ocorrem nas interfaces com os eletrodos.

A relação $J_{sc} \propto I^{0.5}$ é a mesma encontrada para os dispositivos ITO/PMT/Al, demonstrando que a utilização da SPAN, muito embora aumentando a eficiência dos dispositivos, não produz uma morfologia mais ordenada, o que faria com que a relação entre J_{sc} e I , se aproximasse de um comportamento linear.

Os $J(V)$ para dispositivos TO/SPAN/PMT/Al ($d_{SPAN} = 122$ nm, $d_{PMT} = 189$ nm), sob irradiação branca (75 W/m²), apresentaram um fator de preenchimento em torno de 35 % e uma eficiência de conversão em torno de 0,07 %. O valor do fator de preenchimento é reflexo do aumento da resistência de contato, pela deposição do filme de SPAN, fato similar ao mencionado por T. Aernouts *et al*³³, em dispositivos usando-se filmes de PEDOT-PSS, como camada intermediária. À medida que a resistência de contato aumenta, o fator de preenchimento diminui. Além disso, a partir de uma determinada intensidade, a taxa de recombinação excitônica começa a limitar a eficiência do dispositivo.

6.5 – Conclusão

A utilização de filmes de SPAN, eletroquimicamente sintetizados, como camadas intermediárias em dispositivos fotovoltaicos orgânicos é uma estratégia promissora para o melhoramento da eficiência destes dispositivos. Filmes de SPAN apresentam grande transmitância na região visível do espectro, diminuem a ocorrência de curto-circuitos, quando da utilização de eletrodos rugosos, como o TO, e diminuem a altura de barreira de

injeção para portadores positivos, em interfaces metal/SPAN e TO/SPAN, fazendo com que estas interfaces apresentem comportamento ôhmico.

O abaixamento de altura de barreira de potencial, citado anteriormente, se deve a presença de grupos SO_3H , que causam a auto-dopagem da SPAN, bem como aumentam a interação entre as cadeias SPAN. O aumento da interação entre cadeias diminui a densidade de estados intermediários próximos ao nível de Fermi, estados estes originados por defeitos estruturais ou impurezas. A diminuição destes estados intermediários faz com que o nível de Fermi do polímero se movimente com mais facilidade, possibilitando um melhor alinhamento dos níveis de vácuo, numa interface eletrodo/polímero.

Filmes de PMT eletrodepositados sobre TO/SPAN apresentam superfícies bastante irregulares. Desta forma, o contato entre o PMT/Al tem sua área ativa aumentada, o que é um fator que contribui para o aumento de eficiência do dispositivo. A rugosidade do filme de PMT sobre TO/SPAN, permite a ocorrência de caminhos mais curtos para um portador de carga percorrer a fim de atingir o eletrodo, o que faz com que um aumento da espessura do PMT não cause necessariamente uma diminuição da eficiência.

Em dispositivos fotovoltaicos TO/SPAN/PMT/Al, a camada ativa continua sendo o PMT. O filme de SPAN serve para se aumentar o potencial intrínseco do dispositivo, através da redistribuição de campo elétrico no interior do dispositivo, fazendo com que a eficiência seja maior do que em dispositivos usando somente uma camada de PMT.

6.6 - Referências

-
- ¹ R. Valaski, A. F. Bozza, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **4**, 390 (2000).
 - ² L. S. Roman, W. Manno, L. A. A. Petterson, M. R. Andersson, O. Inganäs *Adv. Mat.* **10**, 774 (1998).
 - ³ L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganäs *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3557 (1999).
 - ⁴ T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1679 (1999).
 - ⁵ X. Du, Z. Wang *Electroc. Acta* **48**, 1713 (2003).
 - ⁶ F. Zhang, A. Petr, L. Dunsch *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4587 (2003).
 - ⁷ A.J. Heeger, I. D. Parker, Y. Yang *Synth. Met.* **67**, 23 (1994).

-
- ⁸ Y. Yang, A. J. Heeger *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1245 (1994).
- ⁹ S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, M. Angelopoulos *Synth. Met.* **80**, 111 (1996).
- ¹⁰ S. Sun, J. Sun, Y. Ma, X. Zhang, J. Shen *Mat. Scienc. and Engineering C* **10**, 83 (1999).
- ¹¹ R. M. Q. Mello, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **5**, 546 (2001).
- ¹² L. S. Roman, R. M. Q. Mello, F. Cunha, I. A. Hümmelgen *J. Solid State Electrochem.* **No prelo** (DOI 10.1007/s 10008-003-0393-9).
- ¹³ A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein *Synth. Met.* **69**, 85 (1995).
- ¹⁴ A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid *Synth. Met.* **41-43**, 601 (1991).
- ¹⁵ X. H. Wang, J. Li, L. X. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang *Synth. Met.* **69**, 147 (1995).
- ¹⁶ R. M. Q. De Mello (tese, Universidade de São Paulo, S. Carlos 1999).
- ¹⁷ Q. Wu, L. Wu, Z. Qi, F. Wang *Synth. Met.* **105**, 13 (1999).
- ¹⁸ Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi, F. Wang *Synth. Met.* **108**, 107 (2000).
- ¹⁹ M. Ferreira, J. H. Cheung, M. F. Rubner *Thin Solid Films* **244**, 806 (1994).
- ²⁰ C. Barbero, M. C. Miras, R. Kötz, O. Haas *Synth. Met.* **55**, 1539 (1993).
- ²¹ Z. Mandic, L. Duic, F. Kovacic *Electroch. Acta* **42**, 1389 (1997).
- ²² I. May, M. Zigon, A. Sebenik *Synth. Met.* **101**, 717 (1999).
- ²³ E. V. Strounina, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace *Synth. Met.* **106**, 129 (1999).
- ²⁴ G. Grecynski, Th. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W. R. Salaneck *J. Elec.Spectrosc.* **121**, 1 (2001).
- ²⁵ Y. Harima, T. Kodaka, H. Okazaki, Y. Kunugi, K. Yamashita, H. Ishii, K. Seki *Chem. Phys. Lett.* **240**, 345 (1995).
- ²⁶ A. J. Mäkinen, I. G. Hill, R. Shashidhar, N. Nikolov, Z. H. Kafafi *Appl. Phys. Lett.* **79**, 557 (2001).
- ²⁷ N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, A. Elschner *Appl. Phys. Lett.* **82**, 70 (2003).
- ²⁸ M. Gross, D. C. Müller, H.G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz *Nature* **405**, 661 (2000).
- ²⁹ F. Zhang, A. Petr, L. Dunsch *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4587 (2003).
- ³⁰ W. Lee, G. Du, S. M. Long, A. J. Epstein, S. Shimizu, T. Saitoh, M. Uzawa *Synth. Met.* **84**, 807 (1997).
- ³¹ S. Y. Cui, S. M. Park *Synth. Met.* **105**, 91 (1999).

³² R. Valaski, R. Lessmann, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen *J. Appl. Phys.* (submetido para publicação).

³³ T. Aernouts, W. Greens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs, R. Mertens *Thin Solid Films* **403 – 404**, 297 (2002).

CAPÍTULO 7

Conclusão

O método eletroquímico para produção de filmes poliméricos apresenta vantagens importantes em relação a outros métodos de produção. Entre estas vantagens pode-se citar a maior facilidade para o controle da espessura dos filmes. Quando se utiliza métodos químicos, como por exemplo, deposição por centrifugação (onde a solução com o polímero é depositada sobre o substrato e em seguida, submetida à rotação), o controle da espessura é mais difícil. Outra vantagem é a economia de material. Quando se submete a solução contendo o polímero à rotação, parte desta solução é lançada para fora do substrato, o que é um fator de encarecimento do dispositivo. No método eletroquímico tais perdas não ocorrem.

A fabricação de dispositivos com mais de uma camada polimérica como camada ativa utilizando-se métodos químicos de deposição, em determinadas situações, nem sempre tem êxito. O solvente utilizado na solução de um polímero pode dissolver a camada polimérica previamente depositada. A utilização de métodos eletroquímicos para a fabricação de dispositivos com mais de uma camada polimérica não apresenta este problema. Pode-se depositar uma camada polimérica sobre outra sem que a camada previamente depositada seja afetada.

A rugosidade dos filmes poliméricos eletroquimicamente depositados sobre ITO e TO permitem a ocorrência de regiões cuja espessura é menor do que o valor médio da espessura do filme, possibilitando aos portadores de carga encontrar caminhos mais curtos para se atingir os eletrodos. Isto faz com que o aumento do valor médio da espessura da camada ativa não acarrete necessariamente uma diminuição da eficiência do dispositivo.

Os dispositivos tendo duas camadas poliméricas como camada ativa, investigados neste trabalho, apresentam maior eficiência do que dispositivos feitos como uma única camada. O aumento da eficiência ocorre pela redistribuição do campo no interior do dispositivo, pela inclusão de filmes de PPy e SPAN. Esta redistribuição interna de campo produz um aumento do potencial intrínseco do dispositivo, fazendo com que a eficiência do dispositivo aumente.

Os dispositivos fotovoltaicos investigados neste trabalho apresentam eficiência de conversão inferiores aos maiores valores encontrados na literatura para dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Células solares orgânicas com eficiência de conversão superior a 4% já têm sido reportadas¹. Recentemente, Q. Zhou *et al*² produziram células solares orgânicas com eficiência de conversão externa de potência superior a 2 %, sob iluminação AM 1.5 (78 mW/cm²), nas quais a camada ativa foi formada por blendas poliméricas. Entretanto, estes valores de eficiência foram obtidos com dispositivos em que as camadas ativas foram obtidas através de métodos químicos, cujos problemas já foram citados anteriormente. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos cujas camadas ativas são obtidas por métodos eletroquímicos devem ser aceitos com uma nova geração de dispositivos, visto que na literatura o número de referências a respeito deste tipo de dispositivos ainda é pequeno. Por ser considerada com uma nova geração, ou ao menos, como uma nova alternativa para a produção de dispositivos fotovoltaicos, dispositivos feitos através destes métodos necessitam ainda ser otimizados, para que possam atingir valores de eficiência maiores.

A principal contribuição do presente trabalho foi comprovar a possibilidade de se fabricar dispositivos fotovoltaicos tendo como camada ativa filmes de PMT, SPAN/PMT, PPy/PMT e PMT/PPy eletroquimicamente sintetizados. Uma vez demonstrado que estes dispositivos têm potencial para utilização prática, existe a necessidade da continuação da pesquisa neste sentido. Desta forma, são colocadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- 1) Otimização dos dispositivos investigados neste trabalho, visando a produção de dispositivos com maiores áreas ativas;
- 2) Investigação de novos poliméricos para serem usados como camada intermediária entre o TO e o PMT, em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

7.1 - Referências

¹ S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, G. E. Jabbour *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2996 (2001).

² Q. Zhou, Q. Hou, L. Zheng, X. Deng, G. Yu, Y. Cao *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1653 (2004).

APÊNDICE A

Sistema de Deposição de Filmes de Óxido de Estanho

Neste apêndice, será descrito o sistema utilizado para a obtenção dos filmes de óxido de estanho (TO), utilizados no presente trabalho.

Os filmes são obtidos por CVD (“Chemical Vapour Deposition”) reativo, através de evaporação direta de cloreto estanhoso, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹. O esquema do sistema de CVD é mostrado na figura A.1.

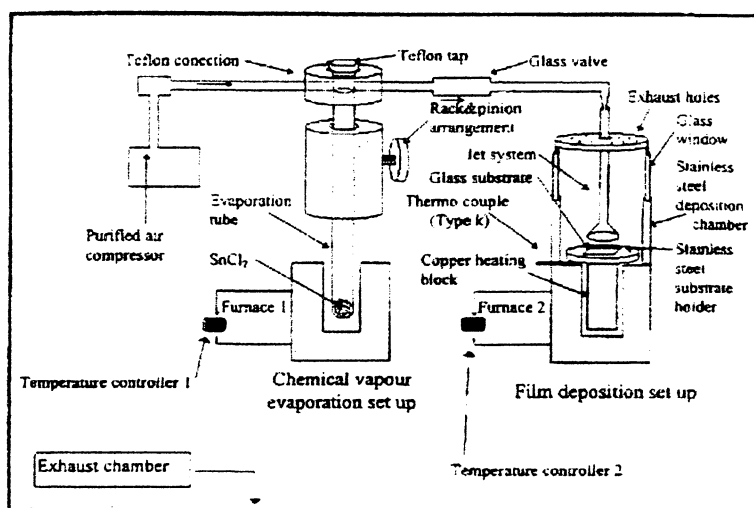
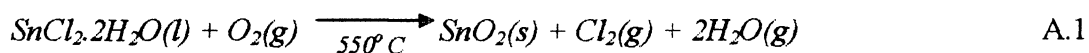


Figura A.1: Esquema do sistema de CVD utilizado para a produção de filmes de TO. No forno 1 é feita a evaporação do cloreto estanhoso. O vapor é levado por um jato de ar ao forno 2, onde é depositado sobre a laminula de vidro. A temperatura do forno 2 é de 550°C. A quantidade de cloreto estanhoso usada é de 1 g. O tempo de evaporação é de 90 segundos e o tempo de deposição também é de 90 segundos. Figura extraída da referência [1].

O sistema representado na figura A.1 divide-se em duas unidades principais: a unidade de evaporação, forno 1, e a unidade de deposição, forno 2. Na primeira o cloreto estanhoso é fundido, dentro de um tubo de ensaio de quartzo, a aproximadamente 246 °C e posteriormente evaporado.

O vapor químico é transportado até a unidade de deposição por um sistema de jato, composto por um compressor acoplado a unidade de evaporação, à taxa de 6.6 L/min. O jato de ar conduz o vapor químico diretamente sobre o substrato de vidro, colocado na unidade de deposição, previamente aquecida a 550 °C.

A produção de filmes de TO, ocorre segundo a seguinte reação química:



O sistema de deposição se encontra dentro de uma capela, pois durante a deposição do filme ocorre liberação de cloro.

A temperatura do substrato é medida por um termopar do tipo K, através de um controlador de temperatura.

Medidas de UPS (*ultra-violet photoelectron spectroscopy*) demonstraram que os filmes de TO produzidos através deste método, apresentam função trabalho de 4,3 eV².

Referências

-
- ¹ Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen *Mat. Chem. & Phys.* **48**, 263 (1997).
- ² A. C. Arias, L. S. Roman, T. Kluger, R. Toniolo, M. S. Merúvia, I. A. Hümmelgen *Thin Solid Films* **371**, 201 (2000).